

COURS ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

Imprimerie de Ch. Lahure (ancienne maison Crapelet)
rue de Vaugirard, 9, près de l'Odéon.

COURS ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

A L'USAGE

DES FACULTÉS, DES ÉTABLISSEMENTS
D'ENSEIGNEMENT SECONDAIRE, DES ÉCOLES NORMALES
ET DES ÉCOLES INDUSTRIELLES

PAR

M. V. REGNAULT

Ingénieur en chef des Mines
Directeur de la Manufacture impériale de Sèvres
Professeur au Collége de France et à l'École Polytechnique
Membre de l'Académie des Sciences, de la Société royale de Londres
des Académies de Berlin, de St-Pétersbourg, de Madrid, de Stockholm, de Turin
d'Upsal, de Philadelphie, de la Société italienne, etc., etc.

TOME TROISIÈME

—

QUATRIÈME ÉDITION

—





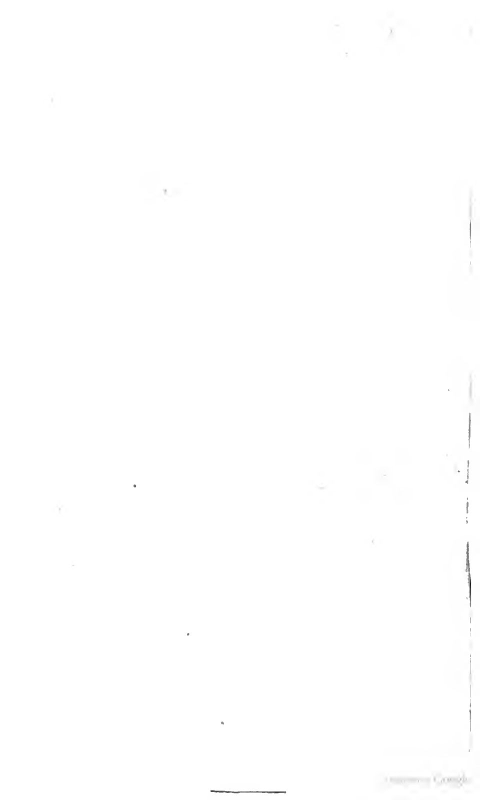


PARIS

LANGLOIS ET LECLERCQ — Rue des Mathurins-Saint-Jacques, 10

VICTOR MASSON — Place de l'École de Médecine, 17

1853



COURS

ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE.

TROISIÈME PARTIE.

§ 732. Les métaux que nous avons étudiés dans la seconde partie de cet ouvrage ne sont jamais employés dans les arts à l'état métallique, mais ils fournissent un grand nombre de composés utiles aux arts et à l'industrie. On obtient ces composés, dans les fabriques de produits chimiques, par des procédés analogues à ceux que nous employons dans nos laboratoires.

Parmi les métaux qui nous restent encore à étudier, un grand nombre sont employés à l'état métallique. On les extrait de leurs minerais par des procédés particuliers, appelés *procédés métallurgiques*. Toutefois, pour qu'ils soient utilisés à cet état métallique, ils doivent satisfaire aux conditions que nous avons énumérées (§ 276). Tous ne sont pas dans ce cas, beaucoup d'entre eux sont [illegible] leur extraction présente de grandes difficultés, et, jusqu'à [illegible] on ne leur a pas trouvé d'application spéciale dans les arts. Ils ne présentent donc qu'un intérêt purement scientifique. Néanmoins on ne peut séparer leur étude de celle des métaux qui ont reçu des applications dans les arts, parce qu'ils présentent avec ces derniers une analogie remarquable dans leurs propriétés chimiques. Nous nous en occuperons donc, mais nous nous étendrons beaucoup moins sur leur histoire que sur celle des métaux utiles.

PRÉPARATION MÉCANIQUE DES MINERAIS.

§ 733. On donne le nom de *minerais* aux composés métalliques naturels qui renferment une proportion de métal assez grande pour que l'extraction puisse en être faite avec profit. Cette proportion est variable, suivant la valeur vénale du métal, et la facilité plus ou moins grande avec laquelle on le sépare des substances auxquelles il est combiné. Le fer est à très-bon marché dans le commerce ; ses minéraux doivent donc être très-riches pour pouvoir être utilement exploités comme minerai. Les minerais de fer, les plus pauvres, renferment au moins 20 pour 100 de fer ; le métal y existe à l'état d'oxyde dont la réduction est facile. On trouve dans la nature, en grande abondance, des combinaisons du fer avec le soufre, les *pyrites de fer*. Ces combinaisons renferment jusqu'à 47 pour 100 de fer ; cependant elles ne peuvent pas être considérées comme des minerais, parce que le traitement qu'il faudrait leur faire subir pour en extraire du fer de bonne qualité, serait trop dispendieux. Le cuivre a beaucoup plus de valeur commerciale que le fer ; aussi des minéraux qui ne renferment que quelques centièmes de métal, sont-ils traités avec avantage comme minerais de cuivre, lors même que le métal s'y trouve à l'état de sulfure. Enfin, des minéraux renfermant seulement quelques millièmes d'argent ou d'or, peuvent être exploités avec bénéfice.

§ 734. Le minerai, tel qu'il sort de la mine, est rarement assez riche pour qu'on puisse l'envoyer immédiatement à l'usine métallurgique. Il y a, en général, avantage à lui faire subir des triages et diverses préparations mécaniques destinées à séparer la plus grande partie des matières terreuses mélangées. On donne à ces matières le nom de *gangue*. C'est ordinairement dans la mine même que l'on sépare les plus gros morceaux de la gangue ; on s'en sert pour remblayer les excavations que l'exploitation a produites dans la roche. On n'extrait de la mine que les fragments qui peuvent être purifiés avec avantage par les préparations mécaniques.

§ 735. Les minerais de fer employés sont toujours fort riches ; ceux qui ne le sont pas n'ont pas assez de valeur pour qu'on puisse les enrichir par des préparations mécaniques dispendieuses ; aussi le plus souvent, se contente-t-on de les soumettre à un *débourbage*, pour séparer les parties argileuses. Quelquefois, on abandonne à l'air le minerai pendant plusieurs mois, l'argile devient plus friable et se détache facilement. Le débourbage des minerais de fer se fait au milieu d'un cours d'eau, dans des appareils appelés *patouillets*. Quelquefois, on se contente de remuer le minerai à la pelle, dans

le ruisseau ; l'eau détache et entraîne les parties argileuses. Mais, le plus souvent, l'agitation du minerai s'opère à l'aide d'une petite roue hydraulique R (fig. 461), mise en mouvement par le cours

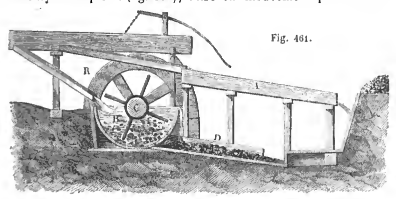


Fig. 461.

d'eau. Le minerai, jeté à la pelle dans une caisse longue A, traversée par le cours d'eau, s'y débarrasse d'une partie de son argile. On le jette ensuite dans une caisse demi-cylindrique B, remplie d'eau, où il est agité par des bras en fer, montés sur l'arbre de la roue hydraulique. L'eau bourbeuse s'écoule par un déversoir de superficie, et le minerai lavé s'extrait par un orifice *o*, pratiqué au bas de la caisse. Il tombe dans une boîte D, d'où l'ouvrier l'enlève, quand il le trouve suffisamment débourbé.

§ 736. Les autres minerais métalliques, extraits de la mine, sont ordinairement triés à la main par des femmes et des enfants, qui les séparent : 1° en morceaux assez riches pour être envoyés immédiatement à l'usine; 2° en fragments, composés de minerai et de gangue, qui doivent être soumis aux préparations mécaniques ; 3° en morceaux de gangue, qui sont rejetés. Occupons-nous des préparations mécaniques que l'on fait subir à la seconde classe de minerais. Lorsque la substance métallifère n'est pas intimement mélangée à la gangue, on casse au marteau les gros morceaux, et on soumet les fragments à un nouveau triage; mais, lorsque le mélange est trop intime, on brise les morceaux entre des cylindres de fonte, ou sous des bocards. La figure 462 représente un appareil de cylindres broyeurs. Les figures 463 et 464 montrent la disposition des cylindres. On emploie deux espèces de cylindres en fonte de fer dure : des cylindres cannelés (fig. 464), et des cylindres unis (fig. 463). Les cylindres cannelés sont destinés à casser les plus gros fragments : les cylindres unis broient les fragments qui proviennent du travail des cylindres cannelés.



Fig. 462.

Fig. 463.

Fig. 464.

Un seul de ces cylindres A reçoit le mouvement d'une roue hydraulique, par l'intermédiaire d'un engrenage qui lui donne la vitesse convenable. Le second cylindre B est entraîné par le premier. Le cylindre A porte sur deux paliers fixes K ; les paliers L qui supportent le cylindre B, sont, au contraire, mobiles et glissent sur des coulisses *ab*, *cd*. Le cylindre B peut ainsi s'écarter du cylindre A, lorsqu'il se présente un gros morceau de minerai qui oppose trop de résistance à l'écrasement. Le cylindre B est poussé vers le cylindre A par des poids P, qui agissent à l'extrémité de longs bras de levier ST.

Le minerai est apporté par des wagons qui glissent sur le chemin de fer FF'. L'ouvrier le jette à la pelle dans une trémie en bois U, placée au-dessus des cylindres. Quand il est broyé, il tombe sur une caisse à secousses inclinée M. Le fond de cette caisse est formé par des grilles métalliques à ouvertures très-petites vers le haut, et plus larges vers le bas. Les grains les plus fins passent par les grilles supérieures ; les plus gros par les grilles inférieures ; ils sont reçus dans des compartiments particuliers, placés au-dessous. Les fragments trop gros pour passer à travers les grilles roulent au bas de la caisse M, et tombent dans une roue à augets RR'R", qui tourne lentement, et les remonte à l'étage supérieur, où se trouve le chargeur. Ces fragments repassent entre les cylindres avec le minerai venant de la mine.

Le minerai, concassé par les cylindres cannelés, est donc divisé par le crible M en plusieurs sortes présentant diverses grosseurs; mais souvent, les fragments les plus gros sont encore une fois triés à la main. On en sépare ceux qui peuvent être fondus immédiatement, les fragments de gangue pure qui sont rejetés, enfin le minerai mêlé de gangue qui doit être broyé de nouveau. Ce nouveau broyage se fait entre les cylindres unis. Le minerai n'est plus versé directement dans l'entonnoir U, mais dans un crible à secousses V (fig. 462), dont le fond est formé par une grille qui arrête les fragments trop gros et ne laisse arriver entre les cylindres que ceux qui ont une dimension convenable. Le minerai broyé est reçu de nouveau sur un crible M, dont les mailles sont plus fines que celles du crible des cylindres cannelés. On cherche, par ce broyage, à réduire le minerai en fragments de 4 à 5 millimètres de diamètre, qui se prêtent le mieux aux opérations subséquentes. On ne peut pas éviter, cependant, la formation de grains plus fins et de poussière, bien qu'on cherche à en diminuer la quantité autant que possible.

§ 737. Le minerai, en grains plus ou moins fins, est soumis au travail dans les *cribles à dépôt*. Ce travail est fondé sur les principes théoriques suivants :

Supposons que l'on fasse tomber d'une grande hauteur, dans un liquide en repos, des corps de différentes formes, de diverses grosseurs et de densités variées, ces corps éprouveront, dans leur chute, des résistances différentes, et n'arriveront pas en même temps au fond du liquide. Il se fera donc, pendant leur parcours, une espèce de triage manifesté par la place qu'ils occuperont dans le dépôt qui se formera au fond du liquide.

Admettons que tous ces corps ont des formes semblables, des surfaces égales, et qu'ils ne diffèrent que par leurs densités. Comme la résistance qu'un corps éprouve en se mouvant dans un liquide ne dépend que de la forme et de l'étendue de sa surface, et nullement de sa densité, il est clair que tous ces corps éprouveront, de la part du liquide, des pertes égales sur leur quantité totale de mouvement. Mais ces pertes seront plus sensibles sur les corps qui possèdent une moindre quantité de mouvement, c'est-à-dire sur les corps les moins denses. Ces derniers se mettront donc en retard sur les autres, pendant leur chute au milieu du liquide, et arriveront les derniers à la partie inférieure. Le dépôt des matières au fond du liquide se composera donc de diverses couches, stratifiées d'après leur densité. Les corps les plus denses se trouveront au bas, et les moins denses formeront les couches supérieures.

Supposons, au contraire, que les corps qui tombent dans le liquide, aient des densités égales; supposons de plus qu'ils aient des formes semblables, qu'ils soient tous sphériques ou cubiques, par exemple, mais de grosseurs différentes. Les quantités de mouvement qui les animeront pendant leur chute, seront proportionnelles à leur volume. Les résistances qu'ils éprouveront de la part du liquide, seront proportionnelles à leurs surfaces, puisque nous supposons leurs formes semblables, et nous admettrons même que leur orientation pendant la chute sera la même. Or, les volumes variant comme les cubes des dimensions homologues, tandis que les surfaces ne varient que comme les carrés de ces dimensions, les quantités de mouvement, qui animent ces corps, seront proportionnelles aux cubes d^3 d'une de leurs dimensions; et les résistances opposées par le liquide seront seulement proportionnelles aux carrés d^2 de cette dimension. Si M et m représentent les volumes de deux corps ayant la même densité, D et d leurs dimensions homologues, les quantités de mouvement qui les animent seront proportionnelles à Mg et à mg, ou à $D^3\delta g$ et à $d^3\delta g$; δ représentant la densité des corps et g l'intensité de la gravité. Les pertes qu'ils subissent par la résistance du liquide, seront proportionnelles à D^2 et à d^2. Ces pertes formeront des fractions de la quantité totale du mouvement, plus grandes pour le corps

plus petit que pour le plus gros ; car cette fraction est pour le plus gros $\frac{aD'}{D'\delta g}$ ou $\frac{a}{D\delta g}$, et pour le plus petit $\frac{ad'}{d'\delta g}$ ou $\frac{a}{d\delta g}$, a étant le coefficient constant de la résistance. Les corps les plus gros arriveront donc les premiers au fond du liquide, et le dépôt sera formé par des couches disposées suivant l'ordre de grosseur des corps, les plus gros occupant le fond.

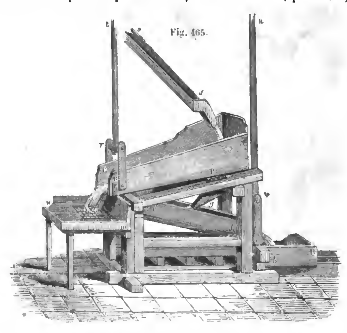
Enfin, supposons que les corps aient la même densité et des volumes égaux, mais que leurs formes soient différentes, par exemple, que les uns soient cubiques, et que les autres aient la forme de lamelles rectangulaires aplaties. Les lamelles ayant une étendue de surface plus grande que les cubes, éprouveront une plus grande résistance dans leur chute à travers le liquide. Les cubes arriveront donc les premiers au fond, et les lamelles se déposeront par-dessus. S'il y a des lamelles plus ou moins aplaties, les plus plates occuperont la partie supérieure du dépôt.

Voyons maintenant comment ces principes s'appliquent à la purification du minerai. Nous avons dit que les cribles qui sont adaptés aux cylindres broyeurs divisaient la matière en plusieurs classes, dont chacune était composée de fragments à peu près égaux. Supposons que tous ces fragments, qui sont, les uns du minerai pur, les autres de la gangue pure, d'autres enfin des mélanges de gangue et de minerai, aient rigoureusement la même forme et le même volume. Comme le minerai métallifère est, en général, beaucoup plus dense que la gangue, il est clair qu'en tombant dans l'eau d'une grande hauteur, le minerai pur arrivera le premier au fond; il sera suivi par les fragments composés de minerai et de gangue, et les fragments de gangue pure arriveront les derniers. On pourra donc séparer le dépôt en trois parties : gangue pure, qui occupe la partie supérieure et que l'on rejette; minerai pur formant les couches inférieures et qui peut être envoyé à l'usine; enfin, en une partie intermédiaire, composée de gangue et de minerai, partie qui n'est pas assez riche pour être fondue immédiatement, et qui doit être broyée de nouveau, pour être soumise à des opérations semblables.

On voit qu'il est essentiel, dans ce procédé de séparation, de rendre les fragments aussi égaux que possible, dans leurs dimensions et dans leur forme, mais cette condition ne peut pas être remplie à volonté. On peut, par le criblage sur des grilles, approcher plus ou moins de l'égalité de dimensions, mais il n'est aucun procédé qui puisse opérer un classement d'après la similitude de forme, car ce dernier caractère dépend de la constitution moléculaire de la gangue et du minerai, de leurs clivages, etc., etc. Il pourra donc

arriver que, dans une même espèce de minerai broyé, ayant passé à travers la même grille, il se trouve des fragments lamellaires de minerai métallique et des fragments de gangue cubiques, ou arrondis. Le minerai métallique, en vertu de sa plus grande densité, tendra à tomber plus vite dans l'eau que la gangue; mais celle-ci, à cause de sa forme cubique, pourra éprouver de la part du liquide moins de résistance, que les fragments lamellaires du composé métallique, et le dépôt pourra se faire en définitive suivant l'ordre inverse des densités. Toutes ces circonstances se présentent simultanément dans la pratique et empêchent la séparation des matières d'être aussi parfaite qu'elle le serait si on pouvait réaliser les circonstances simples que nous avons supposées tout à l'heure.

§ 738. La séparation du minerai en morceaux d'égale grosseur, est tellement importante qu'on l'exécute souvent à part sur les fragments qui proviennent du triage à la main, ou sur les plus gros fragments donnés par les cylindres broyeurs. On se sert, pour cela, du


Fig. 465.

crible à secousses de la figure 465. Cet appareil se compose de deux caisses ABCD, *ef*, placées l'une au-dessous de l'autre, et qui sont mises en mouvement par la roue hydraulique, au moyen des deux tringles *tr* et *uv*, Un canal *os* amène de l'eau dans la première

caisse; une partie de cette eau retombe, par le canal g, dans la caisse inférieure. Le fond des deux caisses est formé par des grilles en fer, ou par de fortes toiles métalliques. Les ouvertures des grilles de la caisse ABCD sont plus grandes que celles de la caisse ef. Le minerai est jeté à la pelle vers le haut de la caisse ABCD. Les secousses imprimées à cette caisse font descendre ce minerai sur les grilles ; une partie du minerai tombe à travers les ouvertures, et se rend dans la caisse inférieure ef, où il est soumis à un second criblage. Il est ainsi divisé en trois grosseurs : celui qui est trop gros pour passer par les grilles de la caisse ABCD tombe sur la table mn; celui qui a traversé la grille de la caisse ABCD, mais qui ne peut pas passer par les ouvertures de la caisse ef, se rend dans la boîte bR ; enfin celui qui traverse la grille ef tombe dans une seconde boîte, placée au-dessous de cette grille.

§ 739. Un crible à dépôt (fig. 466) se compose d'un tamis cylindrique C, dont le fond est formé par une toile métallique assez fine pour que les fragments de minerai ne puissent pas passer à travers les mailles. Ce tamis est attaché à une tige verticale en fer h, fixée à articulation sur un levier horizontal qh, équilibré par un contre-poids P. Le tamis est maintenu dans un baquet B rempli d'eau. L'ouvrier le manœuvre à l'aide d'une tige de bois verticale E, dirigée dans son mouvement par une coulisse D. Le minerai à laver est placé sur une table A; l'ouvrier en remplit le tamis jusqu'à moitié, et il secoue vivement ce tamis au milieu de l'eau. Pendant le mouvement descendant, le tamis est poussé avec force vers le fond du baquet, l'eau pénètre par la toile métallique, et soulève le minerai



Fig. 466.



qui se trouve ainsi abandonné pendant quelques instants à l'action de la pesanteur. Les divers fragments qui tombent au milieu du liquide, tendent à se déposer d'après les lois que nous avons énoncées plus haut; et, bien que la hauteur de la chute soit très-petite, si les secousses sont répétées un grand nombre de fois, la séparation des fragments de minerai se fait d'une manière aussi nette que si on les avait fait tomber d'une grande hauteur. L'ouvrier trouve donc au bout de quelque temps : 1° à la surface de son tamis, une couche de gangue pure qui peut être rejetée, ou au moins de minerai très-pauvre, qu'il faut réduire en poudre fine sous le bocard pour pouvoir en séparer des parties assez riches pour être fondues; 2° une couche moyenne, formée de fragments composés de minerai et de gangue, qui doivent être réduits en fragments plus petits pour être soumis à un nouveau criblage; 3° enfin; au fond de son crible, un minerai assez pur pour être envoyé à l'usine. Le plus souvent, il met de côté la couche moyenne, et, quand il en a une quantité suffisante, il recommence le criblage, qui lui donne une nouvelle quantité de minerai bon à fondre.

Dans les laveries bien disposées, les cribles à secousses sont mis en mouvement par une roue hydraulique; on peut alors opérer avec des tamis plus grands, les charger davantage et faire exécuter le travail par des enfants.

On peut purifier, par ce procédé, des minerais en fragments très-petits, dont les diamètres n'ont que 1 millimètre. Les toiles métalliques des tamis sont alors à mailles beaucoup plus fines que celles des tamis qui servent au lavage des fragments plus gros.

§ 740. Le minerai qui ne peut pas être suffisamment enrichi par le criblage est envoyé au bocard. Le bocard (fig. 467) se compose d'une série de pilons PP', formés par des tiges en bois P', terminées au bas par des socles en fonte P. Ces pilons battent dans une même auge *u*, dont le fond est formé par une plaque de forte tôle AB, reposant sur un madrier de bois CD, établi sur des fondations solides en maçonnerie. Les parois latérales de l'auge sont formées par des grilles en fer, ou des plaques de tôle percées de trous. Les pilons sont mis en mouvement par un arbre de couche xy, mû par une roue hydraulique. L'arbre porte sur son contour des cames, qui soulèvent les pilons à l'aide de mentonnets *m*. (On a supposé dans la figure que les parois latérales de l'auge avaient été enlevées pour trois des pilons, afin de faire voir les socles en fonte P.) Les cames sont disposées sur l'arbre de couche, de manière que les pilons soient soulevés successivement, et que la charge de la machine soit à peu près constante.

Un courant d'eau arrive constamment dans l'auge du bocard. On y jette le minerai à la pelle. Les parties suffisamment pulvérisées restent en suspension dans l'eau et passent à travers les grilles latérales. Elles vont se déposer dans des canaux CD, E, qui règnent le

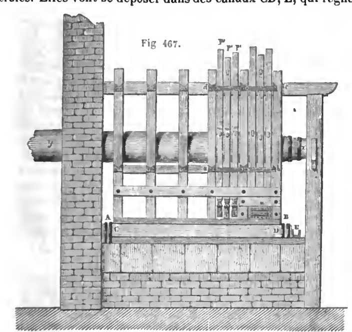


Fig 467.

long du bocard, et circulent ensuite avec un grand développement sur le sol de l'atelier. Les parties les plus grosses se déposent à la tête de ces canaux; les plus fines sont entraînées plus loin. Comme les eaux qui ont circulé avec une faible vitesse dans les canaux, sont souvent encore bourbeuses quand elles arrivent à l'extrémité de leur parcours, on les recueille dans de grands bassins, où elles abandonennt les poussières les plus fines qu'elles tenaient en suspension. On donne le nom de *schlich* au minerai broyé, qui se dépose dans les canaux, et celui de *schlamm* aux matières très-divisées qui se déposent dans les grands bassins. Les schlichs que l'on trouve dans les diverses parties des canaux, diffèrent non-seulement par la grosseur de leurs grains, mais encore par leur richesse en métal. On a soin de les diviser en plusieurs classes, qui sont traitées à part.

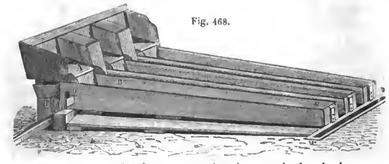
Le lavage des schlichs se fait dans trois espèces d'appareils, les *caisses à tombeau*, les *tables dormantes* et les *tables à secousse*.

§ 741. Les principes physiques sur lesquels sont fondés les lava-

ges des schlichs, sont un peu différents de ceux du lavage au crible, qui n'est applicable qu'aux fragments d'une certaine grosseur. Le minerai n'est plus abandonné à l'action de la pesanteur, dans un liquide en repos; il est soumis à l'action d'un liquide en mouvement, qui coule avec le minerai sur un plan incliné. L'impulsion que l'eau imprime aux différents fragments, est proportionnelle à leur surface, mais indépendante de leur volume et de leur densité. A surface égale, les fragments sont portés plus ou moins loin par l'impulsion du liquide, suivant que leur poids est moins ou plus considérable. Si les fragments ont des formes semblables et des surfaces égales, ceux qui possèdent la moindre densité sont portés le plus loin. S'ils ont, au contraire, même densité et même volume, ce sont ceux qui présentent le plus d'étendue de surface, qui se déposent le plus loin. Enfin, à égalité de densité et avec des formes semblables, les fragments les plus petits vont plus loin que les fragments plus gros, parce qu'ils présentent proportionnellement plus de surface à l'impulsion du liquide. On voit, d'après cela, que, dans ces nouveaux procédés de lavage, comme dans le crible à secousses, la séparation du minerai n'a pas seulement lieu d'après l'ordre des densités, mais encore d'après le volume et la forme des petits fragments; il faut donc chercher à opérer sur un minerai dont les fragments soient aussi semblables que possible.

§ 742. Les *caisses à tombeau* (fig. 468) sont de longues caisses en bois BC, dont le fond présente une légère inclinaison. Elles sont fer-

Fig. 468.



mées, à leur extrémité C, par une planche percée de plusieurs ouvertures, à différentes hauteurs. Ces ouvertures sont bouchées pendant le travail. A la tête de ces caisses, en A, se trouve une banquette sur laquelle on place le minerai à laver; on y fait arriver une eau courante. Le minerai est mis en suspension dans l'eau, tombe dans la caisse BC, et se dépose sur le fond, à différentes distances de la banquette A. Les parties les plus ténues restent en sus-

pension dans l'eau, qu'elles rendent bourbeuse. Lorsque la caisse est remplie d'eau, on arrête l'eau arrivante, et l'on débouche une des ouvertures de l'extrémité de la caisse. Les eaux bourbeuses s'écoulent dans un canal UU', qui les amène dans de longs canaux et bassins de dépôt, où elles abandonnent les matières qu'elles tiennent en suspension. On recommence aussitôt le lavage d'une nouvelle portion de minerai, laquelle vient se déposer sur la première. On continue ainsi jusqu'à ce que l'on ait un dépôt de plusieurs centimètres d'épaisseur. A mesure que la hauteur du dépôt augmente, on ouvre, pour faire écouler les eaux bourbeuses, une ouverture plus élevée de l'extrémité C.

Le minerai déposé au fond de la caisse est divisé en trois classes, qui sont traitées séparément dans les opérations suivantes. Celui qui s'est déposé vers la tête de la caisse est souvent assez pur pour être envoyé à l'usine; celui qui s'est déposé vers le milieu, et celui que l'on trouve vers le bas et qui est le plus pauvre, sont soumis à de nouveaux lavages, soit dans les caisses à tombeau, soit sur les tables dormantes, soit sur les tables à secousses.

§ 743. Les *tables dormantes*, qu'on appelle aussi quelquefois *tables jumelles*, parce qu'elles sont ordinairement accolées deux à deux, se composent de tables inclinées AB (fig. 469) de 7 à 8 mè-

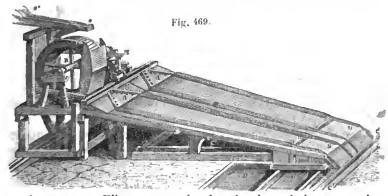
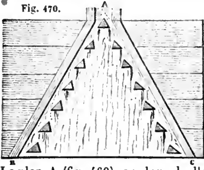


Fig. 469.

tres de longueur. Elles sont munies de rebords en bois pour maintenir l'eau qui coule sur leur surface. A la tête A des tables, se trouve un plan triangulaire ABC (fig. 470), présentant une plus grande inclinaison, et dont le sommet n'offre qu'une petite ouverture A, par laquelle arrive l'eau qui tient le minerai en suspension. De petits prismes triangulaires en bois sont implantés sur ce plan incliné; ils divisent l'eau qui arrive en A, et la forcent de se répandre en nappe uniforme sur toute la surface de la table. Le mi-

nerai à laver est jeté dans une auge M (fig. 469), où arrive constamment un petit filet d'eau. Il y est agité par une petite roue à palettes, qui reçoit son mouvement d'une petite roue à augets R, mue par une chute d'eau amenée par le canal oo'. Le minerai est ainsi mis en suspension dans l'eau; celle-ci se déverse continuellement dans un canal longitudinal, disposé à la tête de la table, et pénètre de là sur les tables dormantes par les ouvertures A (fig. 470).


Fig. 470.

Le plan A (fig. 469), sur lequel elle coule d'abord, étant trop incliné pour qu'il puisse s'y déposer du minerai, le dépôt des matières ne commence que sur la table proprement dite. Les matières les plus riches se déposent vers la partie supérieure de la table. Les plus pauvres ne se déposent que vers le bas, ou même, sont entraînées jusque dans le canal CC', qui les amène dans d'autres canaux et bassins de dépôts.

Lorsque la table est couverte d'une certaine quantité de matière, l'ouvrier arrête l'arrivée d'une nouvelle quantité de minerai; il ramène, au moyen d'un balai, vers le haut de la table, le minerai qui s'est déposé entre A et *uv*, et il fait arriver de l'eau pure sur la table. Le minerai s'étend alors de nouveau, en couche sur le plan incliné; les parties pauvres, qui s'étaient déposées par accident dans les parties supérieures, sont entraînées, et le minerai qui reste vers le haut de la table, devenu plus pur, peut être, en général, envoyé à l'usine.

La table porte en *uv* une petite ouverture transversale qui reste fermée, pendant le travail, par un clapet qui ne doit pas faire de saillie sensible. On soulève ce clapet, et, au moyen du balai, l'ouvrier fait tomber le schlich du haut de la table, par l'ouverture *uv*, dans des caisses placées au-dessous.

On donne aux tables dormantes des inclinaisons plus ou moins grandes, suivant la nature du minerai à laver. Les minerais les plus fins exigent les tables les moins inclinées.

§ 744. Les *tables à secousses* (fig. 471) servent pour le lavage des mêmes espèces de minerai que les tables dormantes, et on préfère tantôt les unes, tantôt les autres, suivant la nature spéciale du minerai et de la gangue. Cependant les tables à secousses ne se prêtent pas bien au lavage des schlamms fins qu'on traite ordinaire-

ment sur les tables jumelles. Les tables à secousses se composent d'un plancher incliné BC, établi sur de forts madriers en bois qui lui donnent un poids considérable et une grande solidité. Ce plancher est soutenu en l'air par quatre chaînes, ou tringles en fer articulées *ab*, *a'b'*, *tt'*, *tt'*. Les chaînes *ab*, *a'b'* sont attachées à des supports invariables; les chaînes *tt'*, *tt'* sont fixées à un long levier mobile LL', qui tourne autour de l'axe OO', et à l'aide duquel on peut faire varier à volonté l'inclinaison du plancher BC. Des fiches en fer, que l'on implante à différentes hauteurs sur le support vertical *xy*, fixent le levier dans la position que l'on a adoptée.

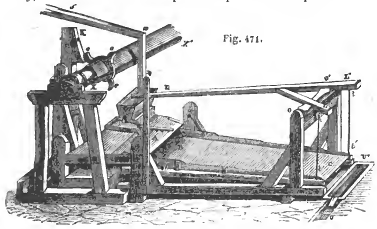


Fig. 471.

Un arbre de couche XX', mis en mouvement par une roue hydraulique, porte des cames *c*, *c* qui agissent sur un levier en bois coudé K, lequel pousse en avant le plancher suspendu CC, et l'abandonne ensuite à lui-même. Ce plancher vient alors choquer fortement contre des madriers fixes en bois, et il en résulte un ébranlement violent dans toute sa masse. Au-dessus de la tête B du plancher suspendu, se trouve un plan incliné triangulaire A, muni de petits prismes de bois implantés; et semblable à celui de la figure 470.

Le minerai à laver est délayé dans la caisse V, qui reçoit un courant continuel d'eau; de là il se répand sur le plan incliné A, puis sur le plancher suspendu BC, où il tend à se déposer. Mais les secousses violentes que ce plancher reçoit à chaque instant, détachent continuellement les particules et les remettent en suspension dans l'eau, de sorte qu'elles se trouvent dans des conditions très-favorables pour que leur départ, suivant l'ordre de densité et de grosseur, ait lieu d'une manière parfaite. On fait varier, selon la

nature du minerai à laver, l'inclinaison du plancher mobile, l'amplitude et la fréquence des secousses, enfin la quantité d'eau qui maintient le minerai en suspension.

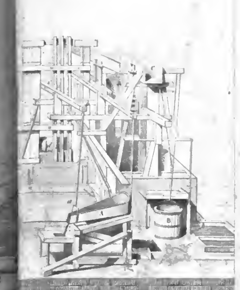
§ 745. On obtient, par ces diverses méthodes de lavage, des schlichs plus ou moins fins, et plus ou moins riches, que l'on place dans des cases particulières. Ces schlichs sont ordinairement soumis séparément à des essais chimiques qui constatent leur nature et leur richesse en métal. On les mêle ensuite, suivant certaines proportions que la pratique a montrées comme les plus convenables, et on y ajoute des matières étrangères, si cela est nécessaire. Ce sont ces mélanges, appelés *lits de fusion*, qui sont fondus dans les fourneaux.

La préparation mécanique des minerais est une des opérations les plus importantes de l'extraction de certains métaux. Elle doit être établie avec beaucoup d'intelligence, suivant la nature des minerais. Les procédés qui réussissent parfaitement dans une localité, peuvent être complétement défectueux pour une autre, où le minerai ne présente pas le même état d'agrégation, ni des gangues semblables.

La planche ci-jointe présente une vue perspective d'un atelier de préparation mécanique, avec les divers appareils de lavage que nous avons décrits. On peut y suivre la marche des canaux d'épuration et la disposition des bassins de dépôt qui se trouvent ordinairement sous le plancher de l'atelier. Ces canaux et bassins forment un vaste labyrinthe dont les diverses parties, correspondant aux différents appareils de lavage, se réunissent dans les points où les eaux bourbeuses tiennent à peu près des matières semblables en suspension. Une même roue hydraulique RR′ communique le mouvement aux divers appareils.

§ 745 *bis*. La préparation mécanique des minerais a reçu, dans ces dernières années, de grands perfectionnements; les plus importants sont relatifs au classement des minerais suivant leur grosseur, et au lavage sur les cribles (§ 739).

L'appareil de classement qui tend à être généralement adopté est nommé *trommel de classement*. C'est un cylindre horizontal, mis en mouvement de rotation assez lent par la roue motrice ou la machine à vapeur. La surface de ce cylindre est formée par de la tôle percée de trous. Le minerai est jeté dans le trommel par une ouverture ménagée à l'une de ses bases. Une hélice, dont les spires sont distantes d'environ $0^m,15$, conduit le minerai sur toutes les parties de la paroi jusqu'à ce qu'il arrive à la base opposée. Pendant ce trajet il rencontre des ouvertures de plus en plus grandes, pratiquées sur les parois du cylindre. Les grains les plus fins tombent



R. Rom[illegible] l'atel[illegible]se dans les bassins de dépôt m, m.

c d.[illegible] rendant le long de l'atelier et qui donne l'eau l'aglo[illegible] s les appareils de lavage, à l'aide des petits

D. [illegible]ation h, h

[illegible] dépôt m, m, m reçoivent les eaux [illegible]euses des schl[illegible] de lavage; ils forment une espèce de labyrinthe bass[illegible] [illegible]and développement. Mais les eaux des différens k k, [illegible] trent pas dans le labyrinthe au même point; on [illegible] l. l [illegible]rter dans les divers bassins de manière que tienne[illegible] t toujours des dépôts de même nature. Au sortir [illegible]s eaux se rendent dans de grands réservoirs

A. Cr[illegible] est mu[illegible] le l'atelier, et où elles abandonnent, par le repos, [illegible]lus fines qui restaient encore en suspension.

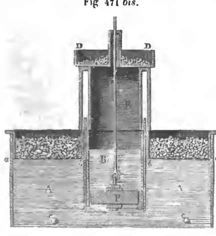
Rebouf[illegible]

E. Ollivier

d'abord, puis successivement de plus gros; ces grains classés sont reçus dans des caisses particulières. Enfin les plus volumineux parcourent tout le cylindre, sans trouver d'ouvertures assez grandes pour les laisser passer; ils tombent au bout de l'appareil sur un plan incliné et de là sur la table de cassage au marteau, où ils subissent un triage à la main.

Les nouveaux procédés de lavage au crible sont fondés sur les mêmes principes physiques que les anciens; mais le crible est fixe, et l'eau est poussée alternativement à travers les mailles du fond, de manière à mettre le minerai en suspension dans le liquide. Les nouveaux cribles se composent : 1° d'une caisse rectangulaire A (fig. 471 *bis*) ayant 0m,7 de côté et 1m,0 de hauteur. Une grille fixe *ab* est disposée dans cette caisse; c'est sur cette grille que l'on place le minerai à laver; 2° d'une seconde caisse rectangulaire B, accolée à la première et communiquant avec celle-ci. Un piston plein en bois P, se meut dans cette caisse B qu'il ne bouche pas hermétiquement. Le minerai à laver étant chargé sur la grille *ab*, en épaisseur variant de 0m,10 à 0m,18 suivant sa nature, et les deux caisses A et B étant remplies d'eau, on fait faire au piston des oscillations dont l'amplitude est telle, que l'eau soulève convenablement le minerai et le laisse ensuite retomber lentement sur la grille. Lorsque le piston est revenu au plus haut de sa course, le niveau de l'eau dans la caisse A ne doit être descendu que jusqu'à la surface supérieure du minerai. Le mouvement du piston est donné soit à bras d'homme, soit par la machine motrice.


Fig 471 *bis*.



Sur le devant de la caisse A, se trouvent deux ouvertures, à des hauteurs différentes : l'ouverture supérieure sert à faire écouler de temps en temps l'eau de la caisse; l'ouverture inférieure est destinée à enlever les schlamms déposés au fond.

Le même piston fonctionne ordinairement pour deux cribles.

MANGANESE.

Équivalent = 344,7.

§ 746. On obtient le manganèse * en réduisant un de ses oxydes par le charbon à une haute température. A cet effet, on calcine fortement du carbonate de manganèse dans un creuset fermé, et le produit est du protoxyde de manganèse pur et très-dense. On mélange intimement ce protoxyde avec $\frac{1}{10}$ de son poids de charbon de bois, et $\frac{1}{10}$ de borax fondu. On place le mélange dans un creuset brasqué, que l'on chauffe dans un feu de forge, à la plus haute température que l'on puisse produire. L'addition du borax a pour but de faciliter la réunion des grenailles métalliques en un seul culot. Le métal ainsi obtenu est combiné avec une certaine quantité de carbone; il est au manganèse pur ce que la fonte est au fer ductile. On purifie le manganèse, en le fondant une seconde fois avec une petite quantité de carbonate de manganèse, dans un petit creuset de porcelaine bien fermé, placé lui-même dans un creuset en terre luté (fig. 472). Le manganèse ainsi purifié possède une certaine ductilité; il se laisse limer, mais il casse sous le choc du marteau; sa cassure est grise et ressemble beaucoup à celle de certaines fontes de fer. Sa densité est de 8,0 environ. Il est aussi difficilement fusible que le fer.

Fig. 472.

Le manganèse est très-avide d'oxygène; sa surface se ternit promptement au contact de l'air humide, et se couvre d'une rouille brun foncé. Il décompose lentement l'eau à la température ordinaire, avec dégagement d'hydrogène. Si l'on souffle sur un fragment de manganèse, on sent cette odeur nauséabonde particulière qui se développe quand on dissout un métal carburé dans un acide étendu. Le manganèse décompose rapidement l'eau à la température de 100°. Pour conserver ce métal, il faut le préserver du contact de l'air. On le met ordinairement dans de l'huile de naphte, comme le potassium; mais il vaut mieux placer le culot dans un tube de verre, que l'on ferme ensuite hermétiquement à la lampe.

* Le peroxyde de manganèse est connu depuis longtemps, mais c'est seulement en 1774 que Scheele fit voir que ce corps était un oxyde particulier, dont Gahn sépara le métal quelques années plus tard.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 747. Nous connaissons cinq combinaisons du manganèse avec l'oxygène : la première combinaison, MnO, est une base énergique, la seconde, Mn^2O^3, joue encore le rôle de base, mais d'une base très-faible ; la troisième, MnO^2, n'est ni acide ni basique ; enfin, la quatrième, MnO^3, et la cinquième, Mn^2O^7, sont des acides bien caractérisés.

Protoxyde de manganèse, MnO.

§ 748. On obtient le protoxyde de manganèse en réduisant par l'hydrogène un oxyde supérieur de ce métal, ou en calcinant le carbonate de manganèse à l'abri du contact de l'air. A cet effet, on place le carbonate de manganèse dans une boule en verre A, soufflée sur un tube *ab* (fig. 473), et qui communique avec un appareil dégageant du gaz hydrogène sec. Lorsque l'air a été complétement chassé de l'appareil par le gaz hydrogène, on chauffe la boule A avec une lampe à alcool ; le carbonate abandonne son acide carbonique, et laisse pour résidu le protoxyde de manganèse. La présence du gaz hydrogène a pour unique objet d'empêcher le protoxyde de se suroxyder à l'air. On ferme ensuite, à la lampe, les parties effilées *b* et *c* du tube (fig. 474). Le protoxyde de manganèse, ainsi préparé, se présente sous la forme d'une poudre vert clair, très-ténue, qui s'oxyde facilement à l'air quand elle n'a été soumise qu'à une température peu élevée, comme dans l'expérience que nous venons de décrire. L'oxyde est plus agrégé, et moins altérable, quand on opère la décomposition du carbonate dans un tube de porcelaine chauffé fortement dans un fourneau à réverbère.

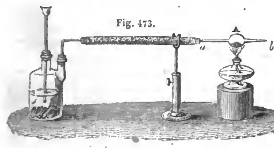


Fig. 473.

Fig 474.

Si l'on chauffe au feu de forge, dans un creuset brasqué, du peroxyde de manganèse naturel, ou du carbonate fortement tassé, on obtient une masse agrégée de protoxyde, d'un beau vert, que l'air n'altère pas à la température ordinaire. La surface de cette masse présente souvent une pellicule de métal réduit ; mais la réduction

complète de l'oxyde ne se propage pas par cémentation ; elle n'a lieu que là où il y a contact du charbon.

Le protoxyde de manganèse est une base puissante. Si l'on verse de la potasse caustique dans la dissolution d'un de ses sels, on obtient un précipité blanc, qui est l'hydrate de protoxyde. Cet hydrate absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et devient brun en se changeant en hydrate de sesquioxyde.

Sesquioxyde de manganèse, Mn^2O^3.

§ 749. Le sesquioxyde de manganèse, Mn^2O^3, se trouve cristallisé dans la nature, à l'état anhydre et à l'état hydraté. Le sesquioxyde hydraté ressemble beaucoup, par son aspect extérieur, au peroxyde, avec lequel on le rencontre souvent mélangé. Mais ces deux oxydes se distinguent facilement par la couleur de leur poussière : celle du peroxyde est d'un gris foncé, tandis que celle de l'hydrate de sesquioxyde est brune.

Deutoxyde de manganèse, MnO^2.

§ 750. Cet oxyde, ordinairement appelé *peroxyde de manganèse*, est le plus commun des oxydes de manganèse ; c'est aussi le plus précieux, parce que c'est celui qui donne, avec l'acide chlorhydrique, la plus grande proportion de chlore. On le trouve cristallisé sous forme de prismes allongés, présentant un éclat métalloïde. Sa couleur est d'un gris foncé. On obtient le peroxyde de manganèse hydraté, en décomposant le manganate de potasse par l'eau chaude, ou en faisant passer du chlore dans de l'eau qui renferme du carbonate de manganèse en suspension. Cet hydrate est une poudre d'un brun foncé.

Lorsqu'on calcine, dans une cornue de grès, du peroxyde de manganèse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène, on obtient une poudre brune qui renferme 27,3 pour 100 d'oxygène. Cette substance, appelée ordinairement *oxyde rouge de manganèse*, Mn^3O^4, se comporte comme une combinaison du protoxyde de manganèse, avec le sesquioxyde, et l'on écrit souvent sa formule $MnO.Mn^2O^3$, En effet, l'oxyde rouge, traité par un acide, abandonne du protoxyde qui se dissout, et il reste du sesquioxyde.

Acides manganique et hypermanganique, MnO^3 et Mn^2O^7.

§ 751. Les deux combinaisons acides du manganèse avec l'oxygène s'obtiennent en chauffant de la potasse caustique avec du peroxyde de manganèse, en présence de l'oxygène, ou avec des matières qui abandonnent facilement ce gaz. Si l'on chauffe, à l'abri

du contact de l'air, parties égales de peroxyde de manganèse très-divisé et de potasse caustique, et que l'on reprenne ensuite la matière par un peu d'eau froide, on obtient une dissolution verte, et il reste une poudre brun rougeâtre, qui est un mélange d'hydrates de sesquioxyde et de deutoxyde de manganèse. La liqueur verte renferme du *manganate de potasse*, $KO.MnO^3$, et de la potasse en excès. Une partie du peroxyde de manganèse, MnO^2, s'est décomposée et a été ramenée à l'état de sesquioxyde, Mn^2O^3 ; l'oxygène qu'elle a abandonné a fait passer une autre partie du peroxyde à l'état d'acide manganique, MnO^3. On obtient une plus grande proportion de manganate de potasse, en faisant la calcination au contact de l'air, ou mieux, dans une atmosphère de gaz oxygène. On mêle ensemble une partie de peroxyde de manganèse réduit en poudre impalpable, et une partie de potasse caustique que l'on a dissoute dans la plus petite quantité d'eau possible. On dessèche la pâte dans une capsule en porcelaine, puis on introduit la matière, sous forme de fragments, dans un large tube de verre peu fusible, communiquant avec une cornue remplie de chlorate de potasse. On chauffe le tube au rouge sombre, et l'on fait dégager en même temps de l'oxygène, en chauffant le chlorate. L'opération doit être prolongée longtemps si l'on veut obtenir beaucoup de manganate. La matière, reprise par de l'eau froide, donne une dissolution d'un vert émeraude très-intense ; on la filtre à travers un petit tampon d'amiante placé au fond d'un entonnoir en verre. La liqueur est mise ensuite sous le récipient de la machine pneumatique, au-dessus d'une capsule remplie d'acide sulfurique concentré. Elle donne, après évaporation, des cristaux d'un beau vert de manganate de potasse. Ces cristaux sont ordinairement mélangés de cristaux blancs d'hydrate de potasse, mais on peut les séparer facilement par triage. On place les cristaux verts sur une plaque de porcelaine dégourdie, qui absorbe promptement l'eau mère qui les mouille.

Les cristaux verts de manganate de potasse, $KO.MnO^3$, se dissolvent sans altération dans une dissolution un peu concentrée de potasse caustique, et se déposent de nouveau après l'évaporation de la liqueur. Mais si on les dissout dans l'eau pure, il y a décomposition immédiate; on obtient une dissolution d'un beau rouge, et un précipité brun d'hydrate de peroxyde. La dissolution rouge renferme de l'*hypermanganate de potasse*, $KO.Mn^2O^7$. Cette facile décomposition de l'acide manganiqne, lors même qu'il est en combinaison avec une base forte comme la potasse, rend impossible la préparation de l'acide manganique isolé.

En chauffant le peroxyde de manganèse, au contact de l'oxygène,

avec de la soude ou de la baryte, on obtient des manganates de soude et de baryte. Le manganate de baryte est une poudre verte à peu près insoluble dans l'eau.

Si l'on reprend, par de l'eau chaude, la masse verte qui renferme le mélange de manganate de potasse, de potasse caustique et d'oxyde de manganèse, et si l'on fait bouillir pendant quelques instants la liqueur avec le résidu, on obtient une dissolution d'un rouge intense, qui, filtrée à travers de l'amiante, donne, après évaporation sous le récipient de la machine pneumatique, des cristaux prismatiques, d'un rouge foncé, d'hypermanganate de potasse. Mais le procédé le plus simple pour obtenir ce produit en quantité notable, est le suivant : on mêle une partie de peroxyde de manganèse réduit en poudre impalpable avec une partie de chlorate de potasse. On dissout, d'un autre côté, une partie et quart de potasse caustique dans la plus petite quantité d'eau possible, et on y ajoute le premier mélange. On dessèche la pâte dans une capsule de porcelaine; pendant cette dessiccation, il se forme une quantité notable de manganate de potasse. La matière est ensuite introduite dans un creuset de terre, que l'on chauffe lentement jusqu'au rouge sombre. On fait bouillir la matière avec de l'eau dans un ballon de verre; la dissolution rouge est filtrée à travers l'amiante; on la concentre dans une capsule en porcelaine chauffée avec une lampe à alcool; et, par le refroidissement, elle abandonne des cristaux d'hypermanganate de potasse. Pour obtenir le sel pur, il faut le dissoudre dans une petite quantité d'eau bouillante, et le faire cristalliser de nouveau. L'hypermanganate de potasse n'est pas très-soluble dans l'eau : à 15° il faut 16 parties d'eau pour en dissoudre 1 de ce sel; l'eau chaude en dissout beaucoup plus.

Si l'on verse, dans une dissolution chaude d'hypermanganate de potasse, une dissolution de nitrate d'argent, la liqueur abandonne en refroidissant de beaux cristaux d'hypermanganate d'argent. On peut, au moyen de l'hypermanganate d'argent, préparer la plupart des autres hypermanganates. Il suffit de mélanger, avec un poids connu de ce sel, un poids du chlorure métallique tel, que le chlore qu'il renferme transforme exactement l'argent de l'hypermanganate en chlorure d'argent. On broie les deux matières ensemble avec de l'eau, et on sépare le chlorure d'argent par décantation, ou par filtration sur de l'amiante.

On peut obtenir l'*acide hypermanganique* libre, en dissolution dans l'eau : il suffit pour cela de décomposer l'hypermaganate de baryte par l'acide sulfurique, ajouté goutte à goutte; il se précipite du sulfate de baryte insoluble, et la liqueur décantée renferme

l'acide hypermanganique. La dissolution de cet acide est d'un beau rouge; elle se décompose facilement, même à froid.

Les matières organiques décomposent rapidement les manganates et les hypermanganates, en enlevant à l'acide une portion de son oxygène. C'est pour cette raison, que l'on ne peut pas filtrer leurs dissolutions sur du papier. Si l'on verse sur un filtre en papier une dissolution rouge d'hypermanganate de potasse mêlé de potasse caustique, la liqueur qui traverse est ordinairement verte et renferme du manganate. Si la dissolution est plus étendue, ou si la filtration est très-lente, la liqueur passe souvent complétement décolorée, et le papier se teint fortement en brun par l'hydrate de peroxyde de manganèse qui se dépose dans ses pores.

Si l'on verse, dans une dissolution étendue d'hypermanganate de potasse, une dissolution concentrée de potasse caustique, la liqueur change de couleur; elle devient d'abord violette, puis d'un beau vert émeraude. L'hypermanganate s'est changé en manganate, et une quantité double de potasse est entrée en combinaison :

$$KO.Mn^2O^7 + KO = 2(KO.MnO^3) + O.$$

L'oxygène dégagé reste en dissolution dans l'eau, parce qu'il n'en est devenu libre qu'une quantité extrêmement petite, la dissolution de l'hypermanganate étant très-étendue. Cette transformation est due à la grande énergie basique de la potasse, qui tend à se saturer le plus possible. Le passage du rouge au vert n'a pas lieu d'une manière brusque; si l'on ajoute la dissolution de potasse par petites portions, la liqueur passe par toutes les nuances intermédiaires entre le rouge et le vert, c'est-à-dire par toutes les nuances du violet.

Nous avons vu que la dissolution verte du manganate de potasse devenait rouge quand on la soumettait à l'ébullition, et qu'il se précipitait de l'hydrate de peroxyde de manganèse; il faut cependant pour cela que la liqueur ne soit pas trop concentrée. La transformation du manganate vert en hypermanganate rouge se fait aussi à froid, sans précipitation visible de peroxyde. Il suffit d'étendre la dissolution verte d'une quantité de plus en plus grande d'eau froide; le manganate se change alors en hypermanganate, en absorbant la petite quantité d'oxygène qui se trouve en dissolution dans l'eau; la liqueur passe par toutes les nuances résultant du mélange du vert avec le rouge. Si l'on ne veut pas étendre la liqueur d'une grande quantité d'eau, il suffit de la laisser séjourner au contact de l'air, ou de la faire traverser par un courant d'oxygène. Ces changements de couleur ont fait donner à cette substance le nom de *caméléon minéral.*

La transformation du manganate de potasse en hypermanganate se fait plus rapidement par l'addition d'un acide, même par celle de l'acide carbonique. Si l'on ajoute un excès d'acide, la liqueur devient complétement incolore, il se forme dans ce cas un sel de protoxyde de manganèse, et de l'oxygène se dégage.

Parmi les oxydes de manganèse, deux seulement jouent le rôle de bases : ce sont le protoxyde et le sesquioxyde.

Sels de protoxyde de manganèse.

§ 752. Les sels de protoxyde de manganèse sont d'un blanc rosé, ou couleur améthyste. Si l'on verse dans la dissolution de l'un de ces sels une dissolution de potasse ou de soude caustique, on obtient un précipité blanc d'hydrate de protoxyde, qui brunit promptement à l'air. Le changement de couleur est très-rapide si l'on agite la liqueur et le précipité au courant de l'air, ou si on la transvase plusieurs fois d'un verre dans un autre. L'ammoniaque caustique, versée dans un sel de protoxyde de manganèse, produit de même un précipité blanc ; mais la précipitation est incomplète. Il se passe un phénomène semblable à celui sur lequel nous avons insisté en parlant des sels de magnésie (§ 589). Si la dissolution renferme un grand excès d'acide libre, cet acide est saturé par l'ammoniaque avant qu'il y ait réaction sur le sel de manganèse. Le sel ammoniacal formé se combine avec le sel de manganèse, et donne un sel double, indécomposable par un excès d'ammoniaque, on n'obtient donc pas de précipité, quelle que soit la quantité d'ammoniaque que l'on ajoute à la liqueur. Si le sel de manganèse est neutre, l'addition des premières gouttes d'ammoniaque donne un précipité d'oxyde, et il se forme une quantité correspondante de sel ammoniacal. Bientôt, ce dernier sel se trouve en quantité suffisante pour former, avec la portion du sel de manganèse non décomposé, un sel double qui n'est plus décomposable par une nouvelle addition d'ammoniaque. Si l'on ajoute un excès d'ammoniaque, le précipité d'oxyde hydraté qui s'était formé d'abord, se redissout dans la liqueur, en se combinant avec l'ammoniaque. La dissolution, cependant, n'est complète qu'autant que le précipité n'a pas bruni à l'air ; car la portion du précipité qui s'est suroxydée est devenue insoluble dans un excès d'ammoniaque. Si l'on expose à l'air la dissolution du protoxyde dans l'ammoniaque, il y absorption d'oxygène, et le manganèse finit par se précipiter d'une manière complète, à l'état d'hydrate de sesquioxyde.

Les carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque précipitent



les sels de manganèse en blanc sale. Le cyanoferrure de potassium donne un précipité rosé. L'hydrogène sulfuré ne précipite plus les sels de manganèse, dès qu'ils renferment un léger excès d'acide; cela tient à ce que le sulfure de manganèse est facilement décomposé par les acides faibles. Les sulfhydrates alcalins précipitent le manganèse en jaune rougeâtre.

Sulfate de manganèse.

§ 753. On obtient le sulfate de manganèse en chauffant le peroxyde naturel avec de l'acide sulfurique concentré; de l'oxygène se dégage et il se forme du sulfate de protoxydo. On peut employer avec avantage, pour cette préparation, les résidus d'oxyde rouge qui restent dans la préparation de l'oxygène après la calcination du peroxyde de manganèse. Enfin, on prépare également ce sulfate, en chauffant, avec un excès d'acide sulfurique, le protochlorure de manganèse provenant de la préparation du chlore. Le sulfate de manganèse cristallise avec des quantités différentes d'eau, et sous des formes incompatibles, suivant la température à laquelle la cristallisation a lieu. Ainsi, lorsque la cristallisation s'opère au-dessous de 6°, les cristaux renferment 7 équivalents d'eau, et présentent la même forme que le sulfate de fer $FeO.SO^3+7HO$. Les cristaux qui se forment entre 6 et 20°, présentent la forme du sulfate de cuivre $CuO.SO^3+5HO$: le sulfate de manganèse renferme alors également 5 équivalents d'eau. Enfin, entre 20 et 30°, le sel cristallise avec 4 équivalents d'eau; il est isomorphe avec un sulfate de fer $FeO.SO^3+4HO$, qu'on a également obtenu cristallisé.

Ces faits sont importants pour la théorie de l'isomorphisme.

Carbonate de manganèse.

§ 754. Le carbonate de manganèse se rencontre dans la nature, sous forme de rhomboèdres presque identiques avec ceux que présente le carbonate de chaux. Les cristaux ont ordinairement une teinte rose, ou violacée. Le plus souvent, le carbonate de manganèse se trouve associé, dans le même cristal, avec des proportions variables de carbonate de fer et de carbonate de chaux; c'est une nouvelle preuve de l'isomorphisme du protoxyde de manganèse et du protoxyde de fer. On obtient le carbonate de manganèse par voie humide, en versant du carbonate de soude dans une dissolution de sulfate, ou de chlorure de manganèse; le carbonate de manganèse se précipite sous la forme d'une poudre d'un blanc sale. Il se dissout dans une eau chargée d'acide carbonique.

On obtient facilement les autres sels de manganèse, en dissolvant le carbonate dans les acides correspondants.

Sels de sesquioxyde de manganèse.

§ 755. Le sesquioxyde de manganèse se combine avec les acides, mais il forme des sels très-peu stables. Si l'on chauffe faiblement de l'hydrate de peroxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique, l'oxyde se dissout, et donne une liqueur d'un beau rouge, qui, mêlée avec du sulfate de potasse ou d'ammoniaque, donne, après évaporation, des cristaux octaédriques d'un véritable alun manganésien, $Mn^2O^3.3SO^3+KO.SO^3+24HO$. La production de ce corps démontre que le sesquioxyde de manganèse est bien un oxyde particulier, isomorphe avec l'alumine, et non une combinaison de protoxyde et de peroxyde. Les corps avides d'oxygène changent instantanément le sulfate de sesquioxyde de manganèse en sulfate de protoxyde, et décolorent la liqueur. Cette propriété du sulfate de sesquioxyde de manganèse est quelquefois utilisée dans les laboratoires, pour reconnaître si un oxyde est au maximum d'oxygénation; par exemple, pour s'assurer si l'acide sulfurique renferme un peu d'acide sulfureux, ou si l'acide azotique contient de l'acide azoteux.

COMBINAISON DU MANGANÈSE AVEC LE SOUFRE.

§ 756. On obtient un protosulfure de manganèse hydraté, en versant une dissolution de monosulfure alcalin dans un sel de protoxyde de manganèse. Il se forme un précipité d'un rouge pâle, qui se dissout dans les acides avec dégagement d'hydrogène sulfuré. On peut obtenir le monosulfure anhydre, en chauffant le bioxyde de manganèse avec du soufre; de l'acide sulfureux se dégage :

$$MnO^2+2S=MnS+SO^2.$$

On chauffe, à la fin, jusqu'au rouge, pour chasser l'excès de soufre. Mais le monosulfure, ainsi préparé, est presque toujours mélangé de protoxyde. On l'obtient plus pur en décomposant l'oxyde de manganèse par le sulfure de carbone à la chaleur rouge.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC LE CHLORE.

§ 757. Le *protochlorure de manganèse* se prépare en chauffant le peroxyde naturel avec de l'acide chlorhydrique; il se dégage du chlore et il se forme du protochlorure de manganèse. Comme l'oxyde de manganèse naturel contient toujours une certaine quantité de fer, la dissolution renferme ordinairement une certaine quantité de

perchlorure de fer. Pour séparer cette dernière substance, on évapore la dissolution complétement à sec; on chasse ainsi l'excès d'acide chlorhydrique. On reprend par l'eau, puis on fait bouillir la liqueur pendant quelque temps, avec un peu de carbonate de manganèse. Le manganèse se dissout à l'état de protochlorure, l'acide carbonique se dégage, et le fer se précipite à l'état d'hydrate de peroxyde.

Le protochlorure de manganèse cristallise avec 4 équivalents d'eau. A 100° il abandonne la moitié de son eau; chauffé davantage, il devient complétement anhydre, et éprouve la fusion ignée. Si la fusion a lieu au contact de l'air, l'oxygène chasse le chlore, et le chlorure de manganèse se change en oxyde. On a cherché à utiliser cette propriété dans les arts, pour tirer parti de l'énorme quantité de protochlorure de manganèse produite dans les fabriques de chlorure de chaux. On grillait le protochlorure de manganèse dans un fourneau à réverbère, et l'on dirigeait les gaz, fortement chargés de chlore, dans les chambres qui servent à la préparation du chlorure de chaux. Ce grillage, effectué à une température aussi basse que possible, transformait le chlorure en sesquioxyde manganèse, qu'on traitait par l'acide chlorhydrique pour produire une nouvelle quantité de chlore. Mais cet oxyde régénéré ne donnait que la moitié du chlore que l'on aurait obtenu avec le même poids de peroxyde, et, comme ces opérations occasionnaient d'ailleurs des frais trop considérables, on les a abandonnées.

§ 758. On obtient du *sesquichlorure de manganèse*, Mn^2Cl^3, en traitant à froid de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse par de l'acide chlorhydrique. La dissolution est rouge; chauffée, elle dégage du chlore et se change en protochlorure.

Dosage du manganèse; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 759. On précipite ordinairement le manganèse qui existe dans une liqueur, en versant du carbonate de soude dans la dissolution bouillante. Il se précipite du carbonate de manganèse, qu'on lave bien à l'eau bouillante. Ce précipité doit être calciné à une forte chaleur rouge, afin de le transformer en oxyde rouge de manganèse, Mn^3O^4, qui renferme 72,11 pour 100 de manganèse. Le carbonate de manganèse, desséché, est grillé avec son filtre dans un creuset de platine; on place ensuite ce creuset, recouvert de son couvercle, dans un petit creuset de terre que l'on calcine à une forte chaleur rouge. Lorsque la liqueur, de laquelle on veut précipiter l'oxyde de manganèse, renferme beaucoup de sels ammoniacaux, il

est nécessaire de l'évaporer avec un excès de carbonate de soude et de reprendre par l'eau.

§ 760. Le manganèse se sépare des métaux alcalins au moyen du carbonate de soude, ou par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui le précipite à l'état de sulfure. On lave le sulfure avec une eau renfermant un peu de sulfhydrate ; on redissout le précipité dans un acide, et l'on précipite le manganèse par le carbonate de soude.

On sépare facilement le manganèse du baryum et du strontium, en versant dans la liqueur une dissolution de sulfate de soude, qui précipite la baryte et la strontiane à l'état de sulfate. On le sépare de la chaux et de la magnésie au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, qui précipite seulement le manganèse à l'état de sulfure, si la liqueur est suffisamment étendue.

La séparation du manganèse, de l'aluminium et du glucinium, se fait facilement en versant dans la liqueur un excès de potasse caustique, et la faisant bouillir pendant quelque temps à l'air. Le manganèse se trouve précipité à l'état d'hydrate de sesquioxyde, tandis que l'alumine et la glucine se dissolvent dans l'excès d'alcali.

Essais des oxydes de manganèse.

§ 761. On emploie des quantités considérables de peroxyde de manganèse dans les fabriques de chlorures décolorants. La valeur vénale de cet oxyde dépend de la quantité de chlore qu'il peut produire, quand on le traite par l'acide chlorhydrique. Or, comme le peroxyde naturel est toujours mélangé de quantités plus ou moins considérables de gangue et de sesquioxyde de manganèse, il est important que l'acheteur ait à sa disposition des procédés simples, pour déterminer la quantité de chlore qu'un certain poids de l'oxyde peut dégager.

Un poids de $3^{gr},98$ de peroxyde de manganèse, supposé parfaitement pur, dégage un litre de chlore sec à 0°, et sous la pression de $0^{m},760$ Si l'on recueille ce chlore dans une dissolution étendue de potasse, et que l'on ajoute de l'eau à la liqueur, de manière à lui faire occuper le volume de 1 litre, il est clair que l'on obtiendra une dissolution qui renfermera précisément son volume de chlore, et marquera par conséquent 100 degrés chlorométriques. $3^{gr},98$ d'un oxyde de manganèse du commerce, traités de la même manière, donneront une dissolution qui renfermera un volume de chlore moindre que le sien, et dont le titre, déterminé par les procédés chlorométriques ordinaires (§ 572), exprimera la valeur de l'oxyde soumis à l'essai. Supposons que l'on trouve que ce titre est de 60°, on en

conclura que l'oxyde ne donne qu'une quantité de chlore représentée par 60, quand le même poids de peroxyde pur en donne une quantité représentée par 100. Pour obtenir la quantité de chlore que donnerait 1 kilogramme de peroxyde de manganèse pur, il faudra prendre $\frac{100}{60} = 1^k,67$ de l'autre oxyde.

§ 762. On prend au hasard, dans les diverses parties de la masse de peroxyde de manganèse, de petits fragments que l'on réunit de façon à former un échantillon représentant la richesse moyenne de la masse. On réduit ces fragments en poudre fine, on en pèse exactement $3^{gr},98$, et l'on introduit ce poids dans un petit matras A (fig. 475), de 5 centimètres environ de diamètre. On adapte à ce matras, au moyen d'un bouchon, un tube recourbé comme le représente la figure. Ce tube amène le gaz dans un ballon B à long col, de $\frac{1}{2}$ litre environ de capacité, placé dans une position inclinée, et rempli, jusqu'à la naissance du col, d'une dissolution faible de potasse caustique. Le peroxyde de manganèse est introduit d'abord dans le matras, puis on y verse une quantité convenable d'acide chlorhydrique, que l'on mesure dans un tube portant un trait correspondant à 25 centimètres cubes. On ajuste le bouchon, et l'on chauffe graduellement. Le chlore chasse d'abord l'air du petit matras, et le fait passer dans la capacité supérieure du ballon B. Ce volume d'air est assez petit pour se loger dans le ballon sans en faire sortir de liquide. A la fin de l'opération, on porte le liquide du matras à l'ébullition : la vapeur d'eau chasse complétement le chlore, et le fait passer dans la liqueur alcaline. On enlève le ballon B, en maintenant l'ébullition dans le matras, de crainte d'absorption, et on essaye la liqueur alcaline par les procédés chlorométriques.

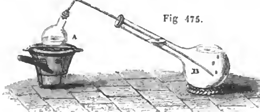


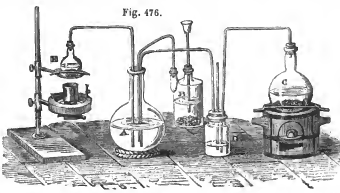
Fig 475.

§ 763. On peut remplacer la liqueur alcaline du ballon B par une dissolution d'acide sulfureux, bien exempte d'acide sulfurique. Le chlore, en arrivant dans cette dissolution, change une quantité correspondante d'acide sulfureux en acide sulfurique. On ajoute ensuite du chlorure de baryum à la liqueur, et on la fait bouillir pour chasser l'acide sulfureux en excès. Le sulfate de baryte est recueilli sur un filtre, puis pesé après calcination. La richesse de l'oxyde de manganèse est proportionnelle au poids du sulfate de baryte obtenu ; $3^{gr},98$ de peroxyde de manganèse pur donneraient $10^{gr},65$ de sulfate de baryte.

Il est important de s'assurer, avant chaque expérience, si la dissolution d'acide sulfureux ne renferme pas d'acide sulfurique. Pour cela, on y verse quelques gouttes de la dissolution de chlorure de baryum, qui ne doivent pas donner de précipité. On peut ajouter immédatement à la liqueur une certaine quantité de chlorure de baryum. Dans ce cas, à mesure que l'acide sulfureux absorbe de l'oxygène à l'air, il se forme du sulfate de baryte qui se dépose au fond du flacon ; et, pour se servir de la dissolution, il suffit de décanter la liqueur claire.

La meilleure manière de disposer l'expérience est celle qui est représentée par la figure 476. On place dans le ballon A, de l'eau

Fig. 476.



purgée d'air par l'ébullition, et l'on y ajoute une certaine quantité de chlorure de baryum. On fait passer dans cette eau, jusqu'à ce qu'elle soit refroidie, un courant de gaz hydrogène fourni par le flacon tubulé B. L'air ayant été chassé du ballon A par l'hydrogène, on y fait arriver un courant de gaz acide sulfureux que l'on obtient en chauffant, dans le ballon C, de l'acide sulfurique concentré avec du cuivre ou du mercure. Cet acide sulfureux se lave dans le petit flacon D, qui renferme un peu d'eau. Enfin, on chauffe, dans le petit ballon E, les 3^{gr},98 d'oxyde de manganèse avec de l'acide chlorhydrique, et l'on fait passer le chlore qui se dégage, dans la liqueur du ballon A. Le chlore transforme une quantité correspondante d'acidé sulfureux en acide sulfurique, qui se précipite à l'état de sulfate de baryte, et l'on n'a plus à craindre qu'il se forme de l'acide sulfurique par le contact de l'acide sulfureux avec l'air. A la fin de l'expérience, on porte le liquide du ballon A à l'ébullition, pour chasser l'excès d'acide sulfureux, et l'on maintient le courant de gaz hydrogène, qui évite l'oxydation de l'acide sulfureux. On recueille ensuite le sulfate de baryte sur un filtre.

§ 764. On peut aussi chauffer l'oxyde de manganèse, réduit en poudre très-fine, avec une dissolution concentrée d'acide oxalique. L'oxyde de manganèse se change en oxalate de protoxyde de manganèse, et l'oxygène qu'il abandonne transforme en acide carbonique une quantité correspondante d'acide oxalique. On peut recueillir l'acide carbonique dans de l'eau de baryte, où il se précipite à l'état de carbonate de baryte, ou mieux, dans un appareil à boules, pesé, et renfermant une dissolution concentrée de potasse; il faut avoir, toutefois, desséché le gaz, en le faisant passer à travers un tube renfermant de l'acide sulfurique concentré.

§ 765. Pour apprécier d'une manière complète la valeur d'un oxyde de manganèse, il ne suffit pas de connaître la quantité de chlore qu'il peut donner; on doit encore déterminer la quantité d'acide chlorhydrique qu'il faut consommer pour dégager ce chlore. Si l'oxyde est du peroxyde pur, la moitié de l'acide nécessaire abandonne son chlore. Si l'oxyde est du sesquioxyde pur, il n'y en aura que le tiers de changé en chlore. Par conséquent, pour produire la même quantité de chlore, il faudra, dans ce dernier cas, employer une fois et demie plus d'acide. Enfin, si l'oxyde renferme une gangue calcaire, de la baryte ou de l'oxyde de fer, ces bases neutraliseront une portion de l'acide chlorhydrique, sans produire de chlore. Pour déterminer la dépense en acide chlorhydrique, on cherche dans un premier essai le titre acidimétrique des 25 centimètres cubes d'acide que l'on emploie. On traite ensuite 3gr,98 de l'oxyde de manganèse par une mesure de 25 centimètres cubes d'acide; on chauffe le petit matras dans lequel on a placé le mélange, en laissant perdre le chlore; on engage seulement le tube de dégagement dans un petit ballon mouillé, pour condenser la petite quantité d'acide chlorhydrique qui pourrait distiller. Lorsque le chlore s'est entièrement dégagé, on réunit la petite quantité de liqueur qui s'est condensée dans le petit récipient, avec la liqueur restée dans le matras. On étend d'eau, de manière à former un demi-litre, et l'on détermine la quantité d'acide libre, en ajoutant une dissolution alcaline titrée, jusqu'à ce que le précipité d'oxydes hydratés qui se forme par l'addition de chaque goutte alcaline, ne se redissolve plus en agitant la liqueur. Cette dernière expérience donne la quantité d'acide qui est restée libre, et, si l'on combine cette expérience avec la première, on a la quantité d'acide consommée par l'oxyde de manganèse.

FER.

Équivalent = 350,0.

§ 766. Le fer est le plus important de tous les métaux par ses nombreuses applications dans les arts. On l'emploie sous trois états :

1° A l'état de fer doux ;

2° A l'état d'acier ;

3° A l'état de fonte.

L'acier et la fonte sont des combinaisons du fer avec des quantités petites, mais variables, de carbone et de silicium.

Le fer doux du commerce, le fer en barres, n'est pas encore du fer chimiquement pur. Il renferme une très-petite quantité de carbone et souvent des traces de silicium, de soufre ou de phosphore, qui influent notablement sur sa qualité. Le fer, qui est employé pour les petits ouvrages de serrurerie, approche de l'état de pureté. Mais, c'est dans les fils de clavecin, ou fils d'archal, qu'on trouve le fer le plus pur, parce que le fer très-pur peut seul être étiré en fil aussi fin.

Pour obtenir le fer chimiquement pur, on prend du fil d'archal, on le coupe en petits morceaux de même longueur, que l'on réunit en faisceaux. On oxyde ces fils à leur surface, en les chauffant pendant quelques instants au contact de l'air, ou mieux, dans un tube de porcelaine par lequel on fait passer un courant de vapeur d'eau. On place ensuite les faisceaux de fils oxydés, dans un petit creuset de porcelaine avec une faible quantité de verre pulvérisé. Ce premier creuset est disposé dans un second creuset en terre, luté extérieurement avec de l'argile. On le chauffe dans un fourneau à vent, à la plus haute température que l'on puisse produire. Les petites quantités de matières étrangères, contenues dans le fer, sont brûlées par l'oxygène de l'oxyde ; l'excès d'oxyde de fer se combine avec la matière vitreuse et forme une scorie. Si la température est suffisamment élevée, le fer purifié fond en un seul culot. Le fer pur est plus blanc que le fer du commerce ; il est aussi plus malléable ; mais il possède moins de ténacité.

On peut obtenir également du fer pur, en réduisant un de ses oxydes par l'hydrogène. Cette réduction a lieu à une température très-basse, celle du rouge sombre ; elle peut être faite dans le petit appareil (fig. 473), que nous avons décrit à l'occasion de la préparation du protoxyde de manganèse. Le fer métallique reste dans l'ampoule, sous forme d'une poudre gris noir. Pour le conserver, il faut

fermer à la lampe les deux pointes de l'ampoule, pendant qu'elle est pleine de gaz hydrogène : car le fer très-divisé est tellement avide d'oxygène, qu'il prend feu aussitôt qu'il arrive au contact de l'air. Cette propriété lui a fait donner le nom de *fer pyrophorique*. Si l'on fait la réduction de l'oxyde à une haute température, dans un tube de porcelaine, le métal s'agrége, prend l'éclat métallique, et ne s'oxyde plus à l'air sec.

On obtient également du fer parfaitement pur, en chauffant, dans un tube de verre, du protochlorure de fer dans un courant de gaz hydrogène. Le fer forme alors, sur les parois du verre, une couche miroitante, brillante, dans laquelle on observe quelquefois des petits cristaux cubiques bien déterminés.

§ 767. La texture du fer du commerce varie beaucoup suivant la manière dont il a été travaillé. Le fer pur, qui a été battu et étiré également dans tous les sens, possède une texture à très-petits grains brillants; mais, quand il a été étiré en barres, il présente souvent une texture fibreuse très-prononcée, suivant la longueur de la barre. On met facilement cette texture en évidence, en faisant casser la barre sous une forte flexion. Cette texture fibreuse est très-recherchée, parce que le fer qui la présente a une ténacité plus grande que celui qui possède la texture grenue, et il supporte des poids plus considérables sans se rompre. On regarde généralement la texture fibreuse du fer comme un indice de sa bonne qualité; cependant, les ouvriers habiles savent la communiquer à des fers de qualité médiocre. La texture fibreuse du fer ne persiste pas indéfiniment; elle se change au bout de quelque temps en texture grenue, ou même en texture lamelleuse. Ce changement a surtout lieu lorsque les barres de fer sont soumises à des vibrations, comme, par exemple, lorsqu'elles supportent le tablier d'un pont suspendu. La ténacité du métal diminue en même temps d'une manière très-marquée, et la rupture a souvent lieu sous des charges que la barre aurait facilement supportées lorsqu'elle avait la texture fibreuse. Une transformation de cette nature se remarque souvent dans les essieux des locomotives et des wagons de chemins de fer.

La pesanteur spécifique du fer forgé varie de 7,7 à 7,9. Le fer est le plus tenace de tous les métaux : un fil de fer cylindrique de 2 millimètres de diamètre ne rompt que sous une charge de 250 kilogrammes.

§ 768. Le fer exige, pour se fondre, la température la plus élevée que l'on puisse produire dans un fourneau à vent. Sa fusion devient plus facile quand il peut se combiner avec du carbone. Le fer passe de l'état liquide à l'état solide, par l'état pâteux; il est, par consé-

quent, dans le cas des substances qui cristallisent difficilement par voie de fusion. Cependant, si on laisse refroidir très-lentement de grosses masses de fer chauffées à une très-haute température, comme cela arrive quelquefois accidentellement pour les grosses barres de fer qui entrent dans la construction des hauts fourneaux, on trouve, dans l'intérieur de ces masses, des indices de cristallisation qui conduisent à la forme cubique. Chauffé à la chaleur blanche, le fer devient assez mou pour prendre toutes les formes sous le marteau. Deux barres de fer, chauffées au blanc, peuvent être facilement soudées l'une à l'autre, sans interposition d'un autre métal. Il suffit de les superposer pendant qu'elles sont fortement chauffées et de les battre à coups de marteau. Mais il est nécessaire que les surfaces à réunir soient parfaitement débarrassées d'oxyde. Or, on sait que le fer chauffé au contact de l'air s'oxyde rapidement. Le forgeron jette ordinairement sur les barres qu'il veut souder une petite quantité de sable; celui-ci se combine avec l'oxyde de fer et produit un silicate très-fusible. Ce silicate forme à la surface du métal une espèce de vernis qui empêche son oxydation ultérieure; d'ailleurs, à cause de sa fluidité, il est complétement exprimé sous le choc du marteau.

§ 769. Le fer, le cobalt et le nickel sont les seuls métaux qui soient notablement magnétiques à la température ordinaire. Un morceau de fer pur devient lui-même immédiatement un aimant par la présence d'un aimant naturel, soit au contact, soit à une petite distance; mais ses propriétés magnétiques disparaissent aussitôt que l'on éloigne l'aimant. Si le fer est combiné avec une petite quantité de carbone, s'il est *aciéreux*, le magnétisme se développe plus lentement, mais il persiste pendant un temps plus ou moins long, après que l'aimant a été enlevé. Un barreau d'acier, frotté contre un aimant, acquiert des propriétés magnétiques durables, et devient un véritable aimant. Les propriétés magnétiques du fer diminuent rapidement avec la température. Un boulet de fer, chauffé au rouge blanc, n'exerce plus d'action sensible sur une aiguille aimantée; mais il reprend sa vertu magnétique en refroidissant.

§ 770. Le fer se conserve indéfiniment sans altération dans l'air sec, et même dans l'oxygène sec à la température ordinaire; mais il s'altère promptement dans l'air humide, et se couvre de *rouille*. La rouille du fer consiste en une oxydation du métal à sa surface. Cette oxydation s'opère surtout facilement en présence de l'acide carbonique; or, nous savons que l'air en renferme toujours une petite quantité. Sous l'influence de l'acide carbonique et de l'oxygène, le fer se change en carbonate de protoxyde, qui absorbe une nouvelle portion d'oxygène et se transforme en hydrate de peroxyde de fer.

L'acide carbonique dégagé facilite l'oxydation d'une nouvelle quantité de fer métallique. On a reconnu que le fer, une fois qu'il a commencé à se rouiller en un point, s'altère ensuite très-rapidement autour de ce point. Cela tient à ce qu'il survient alors un phénomène galvanique, qui accélère l'oxydation. Le fer et la petite couche d'oxyde qui s'est formée à sa surface constituent les deux éléments d'une pile, dans laquelle le fer devient positif, et acquiert ainsi pour l'oxygène une affinité assez grande pour décomposer à l'eau la température ordinaire, avec dégagement de gaz hydrogène. On rend ce phénomène très-sensible en laissant rouiller à l'air de la limaille de fer mouillée; on reconnaît au bout de quelque temps, d'une manière très-prononcée, l'odeur que répand le gaz hydrogène quand il est préparé avec des métaux carburés. La rouille renferme presque toujours une petite quantité d'ammoniaque; on la rend manifeste en chauffant la rouille avec de la potasse. La présence de l'ammoniaque s'explique de la manière suivante : nous avons vu (§ 122) que, lorsque l'hydrogène et l'azote se rencontraient à l'état naissant dans un liquide, ils se combinaient et formaient de l'ammoniaque; or, l'eau qui mouille la rouille renferme de l'azote en dissolution, puisque cette eau se trouve au contact de l'air; et, d'un autre côté, il se dégage de l'hydrogène par la décomposition de l'eau. Les circonstances dans lesquelles l'ammoniaque peut se former, par la combinaison directe de l'azote avec l'hydrogène, se trouvent donc réalisées. Le peroxyde de fer jouit par rapport aux bases très-fortes des propriétés d'un acide faible, il retient l'ammoniaque et l'empêche de se dégager.

Cette présence de l'ammoniaque dans la rouille est importante à constater, car on a admis longtemps que, lorsque les taches de rouille rencontrées sur une arme blanche, soupçonnée d'avoir servi à commettre un crime, dégageaient de l'ammoniaque au contact de la potasse, c'était une preuve que la rouille s'était formée en présence d'une matière animale, et qu'elle provenait de taches de sang. Cette présomption était erronée, car nous venons de voir que la rouille, qui se forme simplement au contact de l'air humide, peut contenir des quantités d'ammoniaque très-sensibles.

Le fer se rouille promptement dans l'eau pure, mais on a reconnu qu'il ne s'altérait que très-peu dans de l'eau qui renfermait quelques millièmes de carbonate de soude ou de potasse. Depuis quelques années, on préserve le fer de la rouille, en couvrant sa surface d'une couche très-mince de zinc métallique. Le fer, ainsi étamé, a reçu le nom de *fer galvanisé*. Nous avons donné (§ 305) l'explication de ce phénomène.

Le fer s'oxyde promptement au contact de l'air, quand il est chauffé au rouge. Il se couvre alors d'une pellicule noire d'oxyde, qui se détache sous le choc du marteau. C'est à cette facile combustion du fer dans l'air, qu'il faut attribuer la propriété dont il jouit de lancer des étincelles lorsqu'on le frappe contre un silex. Il s'en détache alors de petites parcelles qui, fortement échauffées par la friction du silex, deviennent incandescentes en se combinant avec l'oxygène de l'air, et peuvent mettre le feu à des substances facilement combustibles, telles que l'amadou. Si l'on bat le briquet, pendant quelque temps au-dessus d'une feuille de papier blanc, celle-ci se couvre d'une foule de petites parcelles noires, attirables à l'aimant, et qui sont des petits globules sphériques d'oxyde de fer magnétique.

§ 771. Le fer est facilement attaqué par l'acide chlorhydrique; il se forme du protochlorure de fer; de l'hydrogène se dégage. L'acide sulfurique étendu le dissout à froid, avec dégagement d'hydrogène. L'acide sulfurique concentré l'attaque également, mais il se dégage de l'acide sulfureux. L'acide azotique l'attaque vivement avec un dégagement abondant de vapeurs nitreuses; mais, si cet acide est étendu, le fer se dissout sans dégagement apparent de gaz, et il se forme, à la fois, de l'azotate de protoxyde de fer, et de l'azotate d'ammoniaque (§ 122).

COMBINAISONS DU FER AVEC L'OXYGÈNE.

§ 772. On connaît trois combinaisons du fer avec l'oxygène :

1° Un protoxyde, FeO, qui est une base énergique, isomorphe avec les bases qui ont pour formule RO;

2° Un sesquioxyde, Fe^2O^3, qui est une base très-faible, analogue à l'alumine, et isomorphe avec les oxydes de la formule R^2O^3;

3° Enfin un acide, FeO^3, analogue à l'acide manganique.

On connaît encore un quatrième composé de fer et d'oxygène; cet oxyde, que l'on appelle *oxyde magnétique*, a pour formule Fe^3O^4; mais il se comporte comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde, $FeO.Fe^2O^3$.

Protoxyde de fer, FeO.

§ 773. Le protoxyde de fer n'a pas pu être obtenu jusqu'ici à l'état de pureté. Quand on laisse refroidir lentement, au contact de l'air, une grosse barre de fer rougie au feu, sa surface s'oxyde. Il se forme une pellicule noire d'un éclat métalloïde, qui se détache sous le

choc du marteau, et qu'on appelle *battiture de fer*. Si l'on examine à la loupe la tranche d'une battiture un peu épaisse, on reconnaît qu'elle est formée de plusieurs couches superposées. La couche extérieure présente à peu près la composition de l'oxyde magnétique Fe^3O^4. La couche intérieure, celle qui était immédiatement en contact avec le métal, se rapproche, au contraire, beaucoup de la composition du protoxyde.

Si l'on verse une dissolution de potasse caustique dans un sel de protoxyde de fer, on obtient un précipité blanc d'*hydrate de protoxyde;* mais ce précipité verdit promptement au contact de l'air, en absorbant de l'oxygène. Si l'on emploie des dissolutions bouillantes, et que l'on prolonge pendant quelque temps l'ébullition, le précipité blanc perd son eau d'hydratation et devient noir ; mais l'oxyde est tellement avide d'oxygène qu'il est impossible de le recueillir sans qu'il s'altère. Il décompose même l'eau à la température de l'ébullition, et finit par se transformer en oxyde magnétique.

Le protoxyde de fer colore les fondants en vert foncé. C'est à la présence de cet oxyde que notre verre à bouteilles doit sa couleur (§ 684).

Sesquioxyde de fer, Fe^2O^3.

§ 774. Le sesquioxyde Fe^2O^3, ou peroxyde, est un corps très-répandu dans la nature. On le trouve, soit à l'état anhydre, soit à l'état d'hydrate. Le peroxyde anhydre forme des cristaux rhomboédriques aplatis, très-brillants, presque noirs ; mais leur poudre est d'un rouge foncé. Les minéralogistes lui donnent le nom de *fer oligiste*, il se trouve en filons dans les terrains anciens. On rencontre souvent, dans les fissures des laves volcaniques, le peroxyde de fer en lames minces, très-brillantes, présentant la forme d'hexagones réguliers; il est alors appelé *fer spéculaire* par les minéralogistes. Le peroxyde de fer anhydre se trouve aussi sous la forme de masses compactes, d'un rouge intense; les minéralogistes lui donnent le nom d'*hématite rouge*. On l'appelle *sanguine* dans les arts, où il sert pour polir les métaux.

On prépare artificiellement le peroxyde de fer, en calcinant du sulfate de protoxyde de fer ; il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, et le peroxyde de fer reste sous la forme d'une poudre rouge :

$$2(FeO.SO^3)=Fe^2O^3+SO^3+SO^2.$$

Le peroxyde de fer, ainsi préparé, porte le nom de *colcothar*. On

l'emploie dans la peinture à l'huile ; c'est avec cette couleur que l'on peint en rouge les carreaux des appartements. On l'utilise également pour polir l'argenterie, et pour donner le dernier poli aux glaces. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de l'avoir très-divisé, et débarrassé des petits fragments agrégés qui pourraient rayer le métal ou la glace; on y arrive par la lévigation. Le peroxyde de fer a une couleur d'autant plus foncée, qu'il est plus fortement agrégé.

On obtient le peroxyde de fer sous forme de petites lamelles cristallines, d'un grand éclat et presque noires, en calcinant, dans un creuset, 1 partie de sulfate de fer et 3 parties de sel marin. On reprend la matière calcinée par l'eau bouillante, qui laisse le peroxyde.

§ 775. On prépare l'*hydrate de peroxyde de fer*, en versant de la potasse, ou de l'ammoniaque, dans la dissolution d'un sel de peroxyde de fer; il se forme un précipité brun volumineux. Lorsque la précipitation a été faite au moyen de la potasse caustique, le précipité retient toujours une petite quantité d'alcali, qui ne lui est enlevée que par une ébullition prolongée avec de l'eau pure. On peut faire la précipitation avec une dissolution de carbonate de potasse ou de soude; le précipité n'est encore, dans ce cas, que de l'hydrate de peroxyde de fer. L'acide carbonique se dégage, ou se combine avec l'excès de carbonate neutre, qu'il transforme en bicarbonate.

L'hydrate de peroxyde de fer abandonne facilement son eau, sous l'action de la chaleur. Si on le chauffe davantage, il arrive bientôt une température à laquelle l'oxyde devient subitement incandescent par un dégagement spontané de chaleur. Cette incandescence ne dure qu'un instant, et l'oxyde redescend à la température du vase, dans lequel il est chauffé; mais il a éprouvé une modification notable dans ses propriétés physiques et chimiques; son agrégation est devenue plus forte, et il ne se dissout plus que très-difficilement dans les acides, même lorsque ceux-ci sont concentrés. Le sesquioxyde de fer, chauffé à une forte chaleur blanche, perd une partie de son oxygène, et se transforme en oxyde magnétique, Fe^3O^4.

Le peroxyde de fer colore les fondants en jaune rougeâtre, mais il faut, pour cela, qu'il entre en proportion notable dans le verre. La petite quantité de protoxyde de fer qui colore un fondant vitreux en vert foncé, ne lui communique pas de coloration sensible quand on transforme le protoxyde en peroxyde (§ 674).

Oxyde de fer magnétique, Fe^3O^4.

§ 776. On trouve dans la nature un oxyde de fer, intermédiaire entre le protoxyde et le sesquioxyde. Cet oxyde se rencontre souvent en cristaux très-réguliers, brillants, d'un éclat métalloïde; sa forme cristalline est l'octaèdre régulier. D'autres fois, il se trouve dans les terrains anciens, en masses compactes, souvent très-considérables, que l'on exploite comme minerai de fer. On en trouve des couches épaisses en Suède; c'est le minerai qui produit la meilleure qualité de fer. On a donné à cette combinaison le nom d'*oxyde magnétique*, parce qu'elle possède la propriété magnétique à un très-haut degré. L'aimant naturel est formé par cet oxyde de fer.

Il ne se produit que de l'oxyde de fer magnétique, quand le fer brûle à une haute température dans l'air, ou dans l'oxygène : par exemple. dans la combustion vive d'un fil de fer dans de l'oxygène pur (§ 64). Mais la manière la plus sûre, pour obtenir l'oxyde de fer magnétique dans les laboratoires, consiste à chauffer des fils de fer dans un tube de porcelaine, au milieu d'un courant de vapeur d'eau, comme dans l'expérience que nous avons décrite (§ 68). La surface des fils se couvre d'une infinité de petits cristaux, très-brillants, d'oxyde de fer magnétique. On reconnaît à la loupe que ces cristaux sont des octaèdres réguliers, semblables à ceux que présente l'oxyde magnétique naturel.

On peut obtenir également cet oxyde à l'état d'hydrate. Il suffit de dissoudre de l'oxyde magnétique dans de l'acide chlorhydrique, et de verser la dissolution dans un grand excès d'ammoniaque; il se forme un précipité d'un vert foncé, qui devient noir par la dessiccation. Cet hydrate est magnétique comme l'oxyde anhydre. On peut encore préparer l'hydrate d'oxyde magnétique, en versant dans l'ammoniaque un mélange, à équivalents égaux, de sulfates de peroxyde et de protoxyde de fer. Pour préparer ce mélange, on divise une dissolution de sulfate de protoxyde de fer en deux parties dont l'une soit le double de l'autre; on transforme la partie double en sulfate de peroxyde, en l'évaporant à sec avec de l'acide azotique et de l'acide sulfurique; et on redissout le résidu de sulfate de peroxyde dans l'autre partie de sulfate de protoxyde.

L'oxyde magnétique ne se comporte pas comme un oxyde particulier, mais comme une combinaison de protoxyde de fer et de peroxyde. On écrit sa formule $FeO.Fe^2O^3$; elle est semblable à celle que nous avons donnée à l'oxyde rouge de manganèse, $MnO.Mn^2O^3$. Lorsqu'on dissout l'oxyde magnétique dans un acide, la liqueur jouit des propriétés d'un mélange de sel de protoxyde et de sel de sesqui-

oxyde. Si l'on verse, goutte à goutte, un alcali dans cette liqueur, on précipite d'abord le peroxyde, puis le protoxyde. Pour précipiter les deux oxydes en combinaison, il faut faire l'inverse, et verser la dissolution du sel de fer dans la liqueur alcaline. Nous verrons, d'ailleurs, bientôt, plusieurs combinaisons qui présentent cette même formule chimique, et qui affectent des formes cristallines identiques. Mais le peroxyde de fer s'y trouve remplacé par l'alumine, ou par l'oxyde de chrôme, tandis que le protoxyde de fer est souvent remplacé par de la magnésie, du protoxyde de manganèse ou de l'oxyde de zinc.

Acide ferrique, FeO^3.

§ 777. La troisième combinaison du fer avec l'oxygène jouit des propriétés acides; elle correspond à l'acide manganique, et se forme dans les mêmes circonstances. On projette, dans un creuset de fer chauffé au rouge, un mélange de limaille de fer et de nitrate de potasse. On reprend la masse par l'eau, et l'on obtient une dissolution de ferrate de potasse d'un beau rouge, semblable, pour la couleur, à celle que donne l'hypermanganate de potasse. On l'obtient également en faisant passer du chlore à travers une dissolution concentrée de potasse caustique, dans laquelle on a mis de l'hydrate de peroxyde de fer en suspension. On ajoute de temps en temps des fragments de potasse caustique, afin de maintenir constamment un grand excès d'alcali dans la liqueur. Le ferrate de potasse étant presque insoluble dans une dissolution concentrée de potasse, se dépose sous la forme d'une poudre noire, que l'on peut débarrasser en grande partie de l'eau mère en la laissant sécher sur de la porcelaine dégourdie. Le ferrate de potasse est encore moins stable que le manganate; on n'a pas réussi jusqu'à présent à l'obtenir cristallisé. Sa dissolution ne peut pas être filtrée sur du papier : elle se décompose promptement au contact des matières organiques, et abandonne de l'hydrate de sesquioxyde de fer.

§ 778. Les quatre oxydes de fer présentent la composition suivante :

Protoxyde, FeO.............	Fer.....	77,78	350,0
	Oxygène.	22,22	100,0
		100,00	450,0
Sesquioxyde, Fe^2O^3..........	Fer.....	70,00	700,0
	Oxygène.	30,00	300,0
		100,00	1000,0

Oxyde magnétique, $FeO.Fe^2O^3$.	Fer.....	72,42	1050,0
	Oxygène.	27,58	400,0
		100,00	1450,0
Acide ferrique, FeO^3.........	Fer.....	53,84	350,0
	Oxygène.	46,16	300,0
		100,00	650,0

L'équivalent du fer est 350,0.

Sels de protoxyde de fer.

§ 779. Les sels formés par le protoxyde de fer ont une couleur vert clair, quand ils sont hydratés ; mais ils deviennent à peu près incolores en perdant leur eau. Leurs dissolutions sont aussi d'un vert clair. Leur saveur est astringente et métallique.

La potasse et la soude, versées dans la dissolution d'un sel de protoxyde de fer, donnent un précipité blanc, mais qui verdit immédiatement au contact de l'air. Ce précipité, abandonné indéfiniment à l'air, devient ocreux, et se change en hydrate de sesquioxyde. Cette propriété distingue les sels de fer des sels de protoxyde de manganèse. Ces derniers donnent bien, avec les alcalis, un précipité blanc qui devient brun à l'air, mais il brunit immédiatement sans passer par le vert.

L'ammoniaque produit, avec les sels de protoxyde de fer, une réaction semblable à celle qu'elle donne avec les sels de manganèse (§ 752). Un excès d'ammoniaque redissout le protoxyde, mais, en absorbant l'oxygène de l'air, la liqueur se trouble bientôt, et il se précipite de l'hydrate de sesquioxyde.

Les carbonates alcalins, versés dans une dissolution très-froide d'un sel de protoxyde de fer, donnent un précipité blanc de carbonate de protoxyde ; mais ce composé est très-peu stable ; il abandonne bientôt son acide carbonique.

L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les sels de protoxyde de fer, pour peu qu'ils soient acides ; mais les sulfhydrates donnent des précipités noirs.

Le cyanoferrure jaune de potassium donne un précipité blanc, mais qui bleuit rapidement en absorbant l'oxygène de l'air.

Le cyanoferrure rouge donne un précipité d'un beau bleu foncé.

Le succinate et le benzoate d'ammoniaque ne précipitent pas les sels de protoxyde de fer.

Le phosphate de potasse donne un précipité blanc, qui bleuit à l'air.

L'arséniate de potasse donne un précipité blanc qui verdit à l'air.

Le tannin ne forme pas de précipité dans les sels de protoxyde de fer, mais la liqueur noircit promptement à l'air.

Sulfate de protoxyde de fer.

§ 780. Le plus important des sels de protoxyde de fer est le sulfate; on l'emploie dans la teinture sous le nom de ***vitriol vert***, ou de ***couperose verte***. On le prépare dans les laboratoires en dissolvant du fer métallique dans de l'acide sulfurique étendu; de l'hydrogène se dégage. On emploie quelquefois ce procédé dans les arts, en utilisant les vieilles ferrailles; mais c'est ordinairement au moyen des sulfures de fer naturels, ou *pyrites*, que l'on prépare la couperose. On emploie pour cela plusieurs procédés. Les pyrites de fer sont des matières très-abondantes dans la nature; on ne peut pas les traiter comme minerais de fer, parce que l'extraction de ce métal occasionnerait des dépenses trop considérables, et que le fer serait toujours de mauvaise qualité; mais comme les pyrites renferment souvent quelques centièmes de sulfure de cuivre, on les utilise pour en extraire ce métal. A cet effet, on les soumet à un grillage, opération que nous décrirons plus loin en détail. Le soufre et les métaux s'oxydent, une grande partie du soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, tandis qu'une autre partie subit une oxydation plus avancée, et passe à l'état d'acide sulfurique, qui se combine avec les oxydes métalliques, et donne des sulfates que l'on enlève par des lavages.

Dans quelques localités, les pyrites sont utilisées pour préparer du soufre. On les calcine dans des cornues; une portion du soufre se dégage, et il reste dans la cornue un sulfure de fer magnétique, désagrégé, qui absorbe promptement l'oxygène à l'air humide, et se change en sulfate.

On trouve, dans d'autres localités, des roches schisteuses qui sont remplies d'une foule de petits cristaux de pyrites. Ces schistes sont quelquefois très-altérables à l'air; ils se *délitent*, c'est-à-dire tombent en poussière en très-peu de temps. Le sulfure de fer se change alors en sulfate. Le schiste est lui-même plus ou moins attaqué et donne du sulfate d'alumine. On dissout les deux sulfates dans l'eau.

Les liqueurs vitrioliques sont évaporées dans des chaudières en plomb; et, quand elles ont acquis le degré de concentration convenable, on les dirige dans un grand vase où on les laisse reposer pendant quelques heures pour les clarifier; on les fait couler ensuite dans de grands cristallisoirs. On suspend dans la liqueur des cordes

sur lesquelles les cristaux de sulfate de fer se déposent. Lorsque les eaux mères ne donnent plus de cristaux de ce sulfate, même après une nouvelle concentration, on les utilise pour préparer de l'alun. Ces eaux renferment du sulfate d'alumine qui cristallise difficilement; mais, si on ajoute du sulfate de potasse, il se dépose bientôt des cristaux d'alun. On purifie ces cristaux, en les redissolvant, et les faisant cristalliser une seconde fois.

Le sulfate de fer du commerce est souvent recouvert de sous-sulfate de peroxyde qui rend sa surface ocreuse. On le purifie, en le redissolvant dans l'eau, et faisant bouillir la dissolution avec du fer en limaille, qui ramène le sulfate de sesquioxyde de fer à l'état de sulfate de protoxyde. Le sulfate de fer cristallise, à la température ordinaire, avec 7 équivalents d'eau. Si l'on fait cristalliser la liqueur à 80°, le sel se dépose avec 4 équivalents d'eau. Le même sel, chauffé, abandonne facilement une portion de son eau, mais il faut une température d'environ 300° pour en chasser les dernières parties. Le sulfate de fer déshydraté forme une poudre blanche. Si on le chauffe davantage, il se décompose en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, et il reste du peroxyde de fer (§ 138).

100 parties d'eau à 15° dissolvent 70 parties de sulfate cristallisé.
» » à 100° » plus de 300 parties.

Azotate de protoxyde de fer.

§ 781. On obtient ce sel en dissolvant, à froid, du fer métallique dans de l'acide azotique étendu; mais il se forme toujours une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque qui se combine avec l'azotate de fer et donne un sel double qui se dépose en cristaux. Cette formation d'azotate d'ammoniaque tient à ce que le fer, s'oxydant à la fois aux dépens de l'oxygène de l'eau et aux dépens de l'oxygène de l'acide azotique, il se dégage, à la fois, du gaz hydrogène et du gaz azote qui se combinent à l'état naissant, et forment de l'ammoniaque. Le meilleur moyen d'obtenir l'azotate de protoxyde de fer pur consiste à décomposer par de l'azotate de baryte une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.

Carbonate de fer.

§ 782. Le carbonate de protoxyde de fer se rencontre cristallisé dans la nature, sous forme de rhomboèdres semblables à ceux du carbonate de chaux : on lui donne le nom de *fer spathique*. C'est un minerai de fer très-estimé, que l'on rencontre en filons dans les terrains anciens. Le carbonate de fer, chauffé dans une cornue de grès,

donne, pour résidu, de l'oxyde de fer magnétique, et dégage un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

Le carbonate de fer anhydre s'obtient en petits cristaux rhomboédriques semblables à ceux du fer spathique, en faisant réagir, à la température de 160°, dans un tube hermétiquement fermé, une dissolution de carbonate de soude sur une dissolution de sulfate de protoxyde de fer. On opère comme il a été dit (§ 584 *bis*).

Sels de peroxyde de fer.

§ 783. Ces sels se préparent en dissolvant l'hydrate de peroxyde dans les acides. On les obtient également en soumettant les sels de protoxyde à une action oxydante, en présence d'un excès d'acide. Ainsi, on transforme le sulfate de protoxyde de fer en sulfate de peroxyde, en le chauffant avec de l'acide azotique; il se dégage des vapeurs rutilantes et la matière devient brune. Cette coloration est due à ce que le deutoxyde d'azote qui se forme, se dissout dans le sulfate de protoxyde non décomposé, et donne une liqueur très-colorée (§ 114). Mais le sulfate de protoxyde de fer, $FeO.SO^3$, ne peut se changer en sulfate neutre de peroxyde, $Fe^2O^3.3SO^3$, que si l'on ajoute une certaine quantité d'acide sulfurique. On transforme aussi les sels de protoxyde de fer en sels de peroxyde, en traitant leur dissolution par le chlore, en présence d'un excès d'acide.

Réciproquement, il est facile de transformer un sel de peroxyde de fer en sel de protoxyde. Il suffit de le soumettre à une action désoxydante; par exemple, de faire bouillir sa dissolution avec de la limaille de fer, ou de la traiter par l'hydrogène sulfuré. Dans ce dernier cas, il se dépose du soufre, qui rend la liqueur laiteuse :

$$Fe^2O^3.3SO^3 + HS = 2(FeO.SO^3) + SO^3.HO + S.$$

§ 784. Les sels de peroxyde de fer donnent des dissolutions jaunes, d'autant plus foncées qu'elles approchent plus de la neutralité.

Les alcalis fixes et l'ammoniaque donnent un précipité brun d'hydrate de peroxyde; un excès d'ammoniaque ne redissout pas le précipité.

Les carbonates alcalins donnent le même précipité brun d'hydrate de peroxyde.

L'hydrogène sulfuré donne, avec les sels de peroxyde de fer, un précipité blanc de soufre très-divisé (§ 783). Les sulfhydrates donnent des précipités bruns.

Le prussiate jaune de potasse donne un précipité d'un beau bleu.

Le prussiate rouge ne précipite pas les sels de peroxyde de fer.

Ces deux caractères distinguent nettement les sels de peroxyde de fer des sels de protoxyde.

Le benzoate et le succinate d'ammoniaque donnent des précipités bruns.

Les sels de peroxyde de fer existent rarement à l'état neutre; leurs dissolutions renferment toujours un excès d'acide. Un sel neutre de peroxyde de fer, traité par l'eau, se décompose en un sel très-basique qui se précipite, et en un sel acide qui reste dissous.

Le sulfate de sesquioxyde de fer peut se préparer par le procédé que nous avons indiqué (§ 783); mais on l'obtient plus facilement en chauffant du fer métallique, ou du sulfate de protoxyde de fer anhydre, avec de l'acide sulfurique concentré. De l'acide sulfureux se dégage, et si l'on chasse l'excès d'acide sulfurique par la chaleur, le sulfate de sesquioxyde de fer reste sous forme d'une poudre jaunâtre.

Le sulfate de peroxyde de fer forme des aluns avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque. Ces aluns ont des formules semblables à celles de l'alun ordinaire, savoir : $Fe^2O^3.3SO^3+KO.SO^3+24HO$. Ils cristallisent en octaèdres réguliers qui ont une teinte violacée. On les obtient en ajoutant du sulfate de potasse ou d'ammoniaque à une dissolution de sulfate de peroxyde de fer, préparée par le procédé indiqué (§ 776), et en évaporant la liqueur à une basse température. Ces aluns se détruisent facilement par la chaleur.

COMBINAISONS DU FER AVEC LE SOUFRE.

§ 785. On connaît plusieurs combinaisons du fer avec le soufre.

Protosulfure de fer, FeS.

§ 786. Le protosulfure de fer s'obtient par la combinaison directe du fer avec le soufre. On chauffe une barre de fer au blanc, dans un feu de forge, et on la plonge dans du soufre fondu. La combinaison se fait avec une grande élévation de température, la barre est rongée, et le sulfure de fer fondu se rend dans le fond du creuset. Mais il est plus simple de préparer ce produit en chauffant dans un creuset un mélange de soufre et de limaille de fer. Le protosulfure de fer se combine facilement avec un excès de fer, et produit des sous-sulfures, que l'on rencontre dans plusieurs opérations métallurgiques. Il se combine aussi très-facilement avec une plus grande proportion de soufre. Pour obtenir le protosulfure de fer pur, il faut prendre le produit qui s'est formé en présence d'un excès de soufre, et le fondre dans un creuset brasqué au feu de forge. L'excès de

soufre se dégage à l'état de sulfure de carbone, et le protosulfure reste sous la forme d'un culot doué de l'éclat métallique.

On obtient ce sulfure hydraté, sous la forme d'une poudre noire, quand on précipite un sel de protoxyde de fer par une dissolution de sulfhydrate alcalin.

Le soufre et le fer se combinent ensemble, en présence de l'eau, même à la température ordinaire. On mélange intimement, dans une terrine, de la limaille de fer et de la fleur de soufre, et on les arrose avec un peu d'eau. Bientôt, la température s'élève, la couleur de la pâte se fonce, et, au bout de quelques heures, les deux substances se sont combinées. On fait quelquefois cette préparation dans les laboratoires, parce qu'on se sert du produit pour préparer l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on opère sur une masse un peu considérable de matière, la réaction est quelquefois des plus vives, et il y a souvent projection du mélange hors du vase ; on ne saurait donc procéder avec trop de soins. Les anciens chimistes pensaient que les volcans étaient dus à des réactions analogues ; de là le nom de *Volcan de Lémery* donné à cette préparation.

Sesquisulfure de fer, Fe^2S^3.

§ 787. On obtient le sesquisulfure de fer, correspondant au sesquioxyde, en décomposant l'hydrate de peroxyde de fer par l'hydrogène sulfuré, à une température de 100°. Ce composé est très-peu stable.

Bisulfure de fer, FeS^2.

§ 788. Le bisulfure de fer, FeS^2, qui ne correspond à aucun oxyde connu du fer, se rencontre en grande abondance dans la nature. On le trouve sous la forme de cristaux cubiques, brillants, d'un jaune de laiton. Les minéralogistes lui donnent le nom de *pyrite martiale*, ou simplement de *pyrite*. La pyrite est souvent assez dure pour faire feu au briquet. On peut obtenir le même produit dans les laboratoires, en chauffant du protosulfure de fer très-divisé avec la moitié de son poids de soufre, jusqu'à ce que l'excès de soufre se soit volatilisé ; on obtient ainsi une poudre jaune. Sa densité est 4,98. Le bisulfure de fer n'est pas attaqué par les acides étendus, tandis que le protosulfure dégage, dans ce cas, de l'hydrogène sulfuré en abondance. La pyrite de fer, soumise à l'action de la chaleur, abandonne une portion de son soufre qui distille, et il reste un sulfure composé de 100 parties de fer et de 68 parties de soufre, lequel peut être considéré comme un sulfure particulier.

Pyrites magnétiques.

§ 789. On trouve dans la nature des sulfures de fer, en masses cristallines, d'une couleur de bronze, dont la forme est un prisme hexaèdre régulier. Ils renferment moins de soufre que le bisulfure, ou pyrite ordinaire. Les minéralogistes leur donnent le nom de *pyrites magnétiques*, parce qu'ils agissent sur le barreau aimanté. Leur composition correspond en général à la formule $Fe^7S^8 = 5FeS + Fe^2S^3$.

COMBINAISON DU FER AVEC L'AZOTE.

§ 790. Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sec sur des fils de fer fins, chauffés au rouge sombre dans un tube de porcelaine, le métal devient très-cassant, et augmente notablement de poids. Il se forme ainsi un azoture de fer renfermant jusqu'à 12 ou 13 pour 100 de son poids d'azote. On obtient plus promptement ce produit en chauffant dans un tube de verre, au milieu du gaz ammoniac sec, le protochlorure de fer anhydre. L'azoture de fer reste alors sous la forme d'une éponge métallique, d'un blanc d'argent.

COMBINAISON DU FER AVEC LE PHOSPHORE.

§ 791. On obtient une combinaison du fer avec le phosphore, en chauffant au feu de forge, dans un creuset brasqué, un mélange de phosphate de fer et de charbon. Il reste un culot métallique gris, très-dur et cassant, qui peut prendre un beau poli. La composition de ce corps correspond à la formule Fe^4Ph.

Une très-petite quantité de phosphore altère notablement les qualités du fer, et le rend cassant à froid. Les minerais phosphorés peuvent servir à préparer des fontes de moulage, mais ils ne donnent jamais que des fers en barres de très-mauvaise qualité.

COMBINAISONS DU FER AVEC L'ARSENIC.

§ 792. Le fer et l'arsenic se combinent facilement, et en un grand nombre de proportions ; ils donnent des composés très-cassants. On trouve plusieurs arséniures de fer cristallisés dans la nature. Le mineral auquel les minéralogistes donnent le nom de *mispickel*, est une combinaison du fer avec l'arsenic et le soufre; elle a pour formule $FeS^2 + FeAs^2$. Sa forme cristalline est un prisme droit à base rhombe.

COMBINAISONS DU FER AVEC LE CHLORE.

§ 793. On connaît deux combinaisons du fer avec le chlore ; elles correspondent au protoxyde et au sesquioxyde.

Protochlorure de fer, FeCl.

§ 794. Ce composé s'obtient quand on traite la limaille de fer par le chlore, en ayant soin que celui-ci n'arrive pas en excès, sans quoi il se formerait du sesquichlorure. On est plus sûr de l'obtenir pur en chauffant du fer dans un courant de gaz acide chlorhydrique. Le protochlorure de fer forme une masse fondue brune, qui cristallise en refroidissant. On obtient le protochlorure en dissolution dans l'eau, en chauffant de la limaille de fer avec de l'acide chlorhydrique. Cette liqueur, évaporée, donne des cristaux verts qui ont pour formule FeCl+6HO.

Sesquichlorure de fer, $Fe^2 Cl^3$.

§ 795. Le sesquichlorure de fer, ou *chloride de fer*, se prépare en chauffant du fer dans un courant de chlore, et volatilisant le produit au milieu de ce gaz. On obtient ainsi de belles paillettes irisées brunes ou d'un vert foncé. Ce chloride se dissout dans l'eau, en donnant une dissolution jaune. On obtient immédiatement cette dissolution en traitant le fer par l'eau régale. Le sesquichlorure de fer se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Ces dissolutions, exposées à la lumière solaire, se décolorent et laissent précipiter du protochlorure de fer.

Le sesquichlorure de fer est décomposé par la vapeur d'eau à la chaleur rouge ; de l'acide chlorhydrique se dégage, et il se dépose, sur les parois du tube dans lequel on fait l'expérience, de petites paillettes cristallines miroitantes de sesquioxyde de fer, qui ressemblent beaucoup à l'oxyde de fer spéculaire que l'on rencontre dans les fissures des laves volcaniques. On a supposé que ce minéral était produit par une réaction semblable.

COMBINAISONS DU FER AVEC LE CYANOGÈNE.

§ 796. Le fer forme avec le cyanogène plusieurs combinaisons, remarquables surtout par leurs composés multiples.

Si l'on verse du cyanure de potassium dans la dissolution d'un sel de protoxyde de fer, on obtient un précipité blanc qui est du protocyanure de fer ; mais ce précipité retient avec beaucoup de force une partie du réactif qui a servi à le produire. On l'obtient plus pur

en traitant le bleu de Prusse par une dissolution d'acide sulfhydrique ; il se forme un précipité blanc qui bleuit promptement à l'air.

Le cyanure de fer se combine avec un grand nombre d'autres cyanures métalliques, et produit des cyanures doubles, très-importants par leur emploi dans les arts et par l'usage fréquent qu'on en fait comme réactifs dans les laboratoires. Dans ces combinaisons, le fer a perdu ses propriétés caractéristiques habituelles, car il n'est plus précipité par les réactifs qui le précipitent ordinairement de ses dissolutions salines ou des chlorures. Les propriétés caractéristiques des cyanures simples sont également modifiées dans ces cyanures doubles; et l'on a été conduit à regarder ces combinaisons comme n'étant pas réellement des cyanures doubles, mais des composés du métal avec un corps électronégatif composé, auquel on a donné le nom de *cyanofer*, ou de *ferrocyanogène.*

Cyanure double de fer et de potassium, ou *cyanoferrure de potassium*, ou *ferrocyanure de potassium*, $FeCy+2KCy$.

§ 797. Le plus important de ces composés est le cyanure double de fer et de potassium, que l'on appelle aussi *cyanoferrure de potassium*, *ferrocyanure de potassium*, et *prussiate de potasse.* Ce sel se trouve dans le commerce sous forme de beaux cristaux jaunes. Sa formule chimique est

$$FeCy+2KCy+3HO.$$

Il renferme 12,8 pour 100 d'eau, qu'il perd facilement par une faible élévation de température. 100 parties d'eau dissolvent à la température ordinaire 25 parties de ce sel, et 50 parties à la température de l'ébullition. Ce cyanure double jouit d'une grande stabilité; il n'est pas décomposé par les alcalis, ni même par les hydrosulfates alcalins. Soumis à l'action de la chaleur, le cyanoferrure de potassium se décompose; de l'azote se dégage. Le résidu, repris par l'eau, donne une dissolution de cyanure de potassium, et il reste une matière noire qui est un véritable carbure de fer, ayant pour formule FeC^2.

On prépare ce sel dans les arts, en fondant du charbon animal avec du carbonate de potasse. Le charbon animal doit être préparé exprès avec des matières animales ne renfermant pas beaucoup de phosphates. On l'obtient en calcinant de la corne, de la chair desséchée, des peaux, principalement de vieux souliers. Ces matières laissent un résidu charbonneux, très-azoté, que l'on chauffe ensuite avec son poids environ de carbonate de potasse, dans de grandes chaudières en fonte où pénètre la flamme fumeuse d'un

fourneau à réverbère. On commence par fondre le carbonate de potasse seul, puis on y ajoute le charbon animal. Il y a réaction avec une effervescence assez vive; on agite continuellement la masse avec des ringards en fer. Il se forme du cyanure de potassium et du cyanure de fer. Le fer est fourni par les parois de la chaudière et par les ringards. Lorsque la réaction est terminée, on enlève la matière, et on la traite par l'eau bouillante. On filtre la dissolution chaude, et on l'évapore jusqu'à cristallisation. Les eaux mères, soumises à une nouvelle concentration, donnent encore des cristaux. On purifie ces cristaux en les dissolvant dans l'eau bouillante, et laissant refroidir lentement la liqueur.

On a réussi depuis quelques années à préparer le cyanure de potassium par la combinaison directe du carbone avec l'azote, en présence du carbonate de potasse : on utilise maintenant ce procédé en grand pour préparer le prussiate de potasse. On chauffe à une haute température, dans des carneaux en briques, du charbon de bois imprégné d'une dissolution concentrée de carbonate de potasse, au milieu d'un courant d'air chaud qui a été privé de son oxygène par son passage à travers une longue colonne de coke incandescent. On retire de temps en temps la portion de charbon potassé qui est arrivé à la partie inférieure des carneaux, et l'on maintient ceux-ci constamment pleins, en introduisant de nouveau charbon potassé par leur ouverture supérieure. Le charbon alcalin reste exposé, dans cette opération, pendant 10 heures environ, à l'action de l'azote. On le chauffe ensuite dans une chaudière en fer, avec de l'eau et du fer spathique réduit en poudre fine. La liqueur évaporée donne de beaux cristaux de prussiate de potasse très-pur. Le résidu de charbon est de nouveau imbibé d'une dissolution concentrée de carbonate de potasse, et repasse dans la fabrication.

La dissolution de prussiate de potasse, versée dans les dissolutions d'un grand nombre de sels métalliques, donne des précipités, souvent remarquables par leurs belles couleurs, et qui servent de caractères pour distinguer les métaux. Dans ces doubles décompositions, le cyanure de potassium est seul décomposé; il se change en un cyanure du métal qui existe dans la dissolution réagissante, et ce nouveau cyanure se combine avec le cyanure de fer. Si l'on verse du prussiate de potasse, $FeCy + 2KCy$, dans une dissolution de sulfate de cuivre, $CuO.SO^3$, on obtient un précipité d'un rouge brun caractéristique, qui a pour formule $FeCy + 2CuCy$. Le prussiate, versé dans une dissolution de sulfate de zinc, $ZnO.SO^3$, donne un précipité blanc $FeCy + 2ZnCy$. On a ainsi une série de compo-

sés, de formules semblables, qui renferment tous du protocyanure de fer.

Le précipité que l'on obtient avec un sel de plomb, a pour formule $FeCy + 2PbCy$. Si l'on traite ce précipité par l'hydrogène sulfuré, il se forme du sulfure de plomb insoluble, et une liqueur acide qui donne des cristaux blancs quand on l'évapore à l'abri de l'air, à côté d'une capsule pleine d'acide sulfurique concentré. Ces cristaux sont formés par un véritable hydracide $FeCy + 2HCy$, que l'on a appelé *acide hydrocyanoferrique*, ou *acide ferrocyanhydrique*. La dissolution de cet acide est sans odeur, et n'a aucune des propriétés de l'acide cyanhydrique. On peut donc regarder les cyanures doubles comme des *cyanoferrures*.

Le prussiate de potasse donne, avec les sels de protoxyde de fer, un précipité blanc, composé en grande partie de protocyanure de fer; mais il retient toujours une certaine quantité de cyanure alcalin. Ce précipité s'altère très-vite à l'air.

Avec les sels de peroxyde de fer, le prussiate de potasse donne un précipité d'un beau bleu. Ce précipité, qui est appelé *bleu de Prusse*, est employé comme matière colorante dans la teinture et dans la peinture à l'huile. On a la réaction suivante entre le perchlorure de fer et le prussiate de potasse :

$$2Fe^2Cl^3 + 3(FeCy + 2KCy) = 6KCl + (3FeCy + 2Fe^2Cy^3).$$

Le bleu de Prusse a pour formule $3FeCy + 2Fe^2Cy^3$.

§ 798. Si l'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de prussiate de potasse, et qu'on fasse ensuite bouillir la liqueur, il se forme un précipité vert. Ce précipité, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, abandonne une certaine quantité de peroxyde de fer mélangé, et le résidu vert a pour formule $FeCy + Fe^2Cy^3 + 4HO$, C'est un composé semblable à l'oxyde magnétique, si on néglige l'eau combinée.

§ 799. Si l'on arrête le courant de chlore au moment où la dissolution ne précipite plus en bleu les sels de peroxyde de fer, on obtient une liqueur qui donne, par l'évaporation, des cristaux d'un beau rouge. Il est important de ne pas trop prolonger l'action du chlore, et d'agiter continuellement la liqueur. On essaye fréquemment la dissolution avec les sels de peroxyde de fer, et on arrête le courant de chlore aussitôt qu'il ne se forme plus de précipité. Il est bon aussi de neutraliser, à mesure, la liqueur avec un peu de potasse. Ce sel rouge, auquel on donne le nom de *cyanoferride de potassium* ou de *ferricyanure de potassium*, mais que l'on appelle le plus souvent *prussiate rouge de potasse*, a pour formule

$3KCy + Fe^2Cy^3$. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation. La réaction, qui lui donne naissance, est la suivante :

$$2(FeCy + 2KCy) + Cl = (3KCy + Fe^2Cy^3) + KCl.$$

Le prussiate rouge est beaucoup moins soluble que le prussiate jaune; il faut 38 parties d'eau froide pour en dissoudre 1 partie. Les sels de protoxyde de fer donnent avec le prussiate rouge de potasse un précipité d'un beau bleu. Ce précipité a pour formule $3FeCy + Fe^2Cy^3$; on a la réaction :

$$(3KCy + Fe^2Cy^3) + 3(FeO.SO^3) = 3(KO.SO^3) + (3FeCy + Fe^2Cy^3).$$

Le prussiate rouge de potasse donne, avec les sels de plomb, un précipité $3PbCy + Fe^2Cy^3$. Ce précipité, traité par l'acide sulfurique, donne un précipité de sulfate de plomb et une combinaison $3HCy + Fe^2Cy^3$, appelée *acide ferricyanhydrique*, qui donne une dissolution rouge. Cette dissolution, évaporée, abandonne des cristaux d'un jaune brun.

COMBINAISONS DU FER AVEC LE CARBONE.

§ 800. Le fer se combine avec le carbone quand il se trouve en présence de cette substance, à une très-haute température. Nous avons vu (§ 795) que l'on obtenait un carbure FeC^2, en décomposant par la chaleur le prussiate de potasse. Par la combinaison directe du fer avec le carbone on n'obtient jamais des composés aussi riches en carbone. Le produit le plus carburé n'en renferme que 5 pour 100 environ ; sa composition se rapproche de la formule Fe^4C. Ces fers carburés portent le nom de *fontes*. On distingue les fontes, en *fontes blanches* et en *fontes grises*.

Le fer, chauffé dans les hauts fourneaux à une très-haute température au contact du charbon, passe à l'état de fonte. Si cette fonte est refroidie brusquement au sortir du fourneau, elle forme des masses métalliques, plus blanches que le fer doux, et qui sont dures et cassantes. C'est la *fonte blanche*. Si cette fonte se refroidit au contraire lentement, le carbone qui était en combinaison avec le fer se sépare en cristallisant, et forme une infinité de petites paillettes noires graphiteuses, qui donnent à la masse une couleur gris foncé. Ces petites paillettes de charbon se trouvent disséminées au milieu du fer, qui est en grande partie décarburé. On a alors la *fonte grise*, ou *fonte douce*, qui jouit d'une certaine malléabilité, et se laisse travailler à la lime.

Toutes les espèces de fontes n'abandonnent pas avec une égale

facilité leur carbone combiné. Lorsque les fontes renferment du phosphore ou du soufre, elles restent à l'état de fontes blanches, même après un refroidissement très-lent. Certaines fontes, qui renferment du manganèse en combinaison, jouissent également de la propriété de ne pas abandonner leur carbone combiné, et présentent, après le refroidissement, une cassure cristalline à très-larges lames brillantes. Ces lames se croisent sous des angles de 120°; on peut en conclure que la forme cristalline est un prisme hexaèdre régulier.

Ces fontes portent le nom de *fontes lamelleuses;* on les obtient avec des minerais spathiques manganésifères (§ 782).

Lorsqu'on traite une fonte blanche par l'acide chlorhydrique, ou par l'acide sulfurique étendu, le métal se dissout avec dégagement de gaz hydrogène; mais il se produit en même temps une huile volatile, d'une odeur nauséabonde, qui résulte de la combinaison du gaz hydrogène avec le carbone à l'état naissant. Si l'on dissout, au contraire, une fonte grise, il se produit bien encore une certaine quantité de cette huile, par la combinaison du gaz hydrogène avec la portion de carbone qui est en combinaison avec le fer, mais le carbone libre reste, sans se dissoudre, sous la forme de petites paillettes cristallines.

La fonte de fer prend, dans quelques circonstances, un état intermédiaire entre la fonte grise et la fonte blanche. La séparation du graphite n'ayant pas lieu dans toute la masse, mais seulement dans quelques parties, la matière présente alors l'aspect d'une fonte blanche, plus ou moins tachetée de fonte grise. Ces sortes de fontes sont appelées *fontes truitées.*

COMBINAISON DU FER AVEC LE SILICIUM.

§ 801. On obtient une combinaison du fer avec le silicium quand on chauffe au feu de forge, dans un creuset brasqué, un mélange de limaille de fer, d'acide silicique et de charbon ; il se forme un culot métallique bien fondu, qui jouit d'une certaine malléabilité. Le fer peut se combiner, dans ce cas, avec 9 ou 10 pour 100 de silicium. Les fontes de fer, surtout celles qui sont obtenues à de très-hautes températures dans les hauts fourneaux au coke, renferment ordinairement 1 ou 2 centièmes de silicium.

Dosage du fer, sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 802. Le fer se dose presque toujours dans les analyses chimiques à l'état de sesquioxyde. Lorsqu'il existe dans ses dissolutions, à l'état de sesquioxyde, on le précipite par l'ammoniaque, ou par le carbonate d'ammoniaque. Il est convenable de faire la précipitation dans une liqueur chaude, parce que le sesquioxyde hydraté est alors moins gélatineux, et se lave plus facilement sur le filtre. Lorsque le fer existe à l'état de protoxyde, il faut le transformer en sesquioxyde, en évaporant la liqueur avec de l'acide azotique, ou en y faisant passer un courant de chlore. Dans ce dernier cas, on fait bouillir, à la fin, la dissolution pour chasser l'excès de chlore. On précipite ensuite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque. On peut aussi opérer la suroxydation du fer en ajoutant à la liqueur de l'acide chlorhydrique, puis une petite quantité de chlorate de potasse. En portant la liqueur à l'ébullition, l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse se décomposent mutuellement; du chlore devient libre et produit la suroxydation du fer. Souvent, on préfère précipiter le sesquioxyde de fer par le succinate d'ammoniaque, qui le précipite plus complétement que l'ammoniaque; car un excès de ce dernier réactif peut dissoudre une petite quantité de sesquioxyde de fer. Le précipité de succinate de sesquioxyde de fer se décompose par le grillage, et laisse du peroxyde de fer.

Dans quelques cas, on est obligé de précipiter le sesquioxyde de fer par la potasse caustique en excès. Le précipité retient alors un peu de potasse avec beaucoup d'opiniâtreté, et on ne parvient à l'en débarrasser qu'en le faisant bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Lorsque le précipité de sesquioxyde de fer est abondant, il vaut mieux, après l'avoir recueilli sur le filtre, et l'avoir lavé avec une petite quantité d'eau chaude, le redissoudre dans de l'acide chlorhydrique faible, saturer la liqueur par de l'ammoniaque, et précipiter par le succinate d'ammoniaque.

Lorsque la dissolution renferme des matières organiques, telles que le sucre, l'acide tartrique, etc., etc., le sesquioxyde de fer ne se précipite plus complétement par l'ammoniaque, ni même par le carbonate d'ammoniaque. Il faut alors précipiter le fer à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque. On recueille sur un filtre le précipité de sulfure de fer, et on le lave avec de l'eau à laquelle on ajoute un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, afin d'éviter que le sulfure de fer ne se sulfatise à l'air. On redissout ensuite le sulfure de fer dans l'acide chlorhydrique, on fait passer le fer à l'état de

perchlorure, soit au moyen du chlore, soit en évaporant la dissolution avec un peu d'acide azotique; puis on précipite le sesquioxyde de fer par le succinate d'ammoniaque.

§ 803. Pour séparer le fer des métaux alcalins, on emploie l'ammoniaque ou le succinate d'ammoniaque; mais il faut, préalablement, l'avoir fait passer à l'état de sesquioxyde. On le sépare des métaux alcalins terreux par les mêmes réactifs; mais en faisant attention que l'ammoniaque ne renferme pas de carbonate, ou ne puisse pas absorber d'acide carbonique à l'air; car le carbonate d'ammoniaque déterminerait la précipitation des métaux alcalino-terreux. Lorsqu'on veut séparer le fer du magnésium, il faut ajouter à la liqueur une quantité de sel ammoniac assez grande pour que la magnésie ne puisse plus être précipitée par un excès d'ammoniaque. La liqueur renferme le plus souvent assez d'acide pour produire, pendant sa saturation par l'ammoniaque, la quantité de sel ammoniacal nécessaire.

Pour séparer le fer de l'alumine, on commence par faire passer le fer à l'état de sesquioxyde, s'il n'existe pas déjà à cet état, puis on verse dans la liqueur un excès de potasse caustique. En maintenant la liqueur pendant quelque temps à l'ébullition, l'alumine se dissout complétement dans la potasse, et le sesquioxyde de fer reste seul précipité. On sursature ensuite, par de l'acide chlorhydrique, la liqueur alcaline filtrée, et l'on précipite l'alumine par un excès de carbonate d'ammoniaque.

La séparation du fer et du manganèse se fait facilement quand le fer existe à l'état de sesquioxyde, et nous avons vu qu'il était toujours facile de l'y amener. Le manganèse ne s'y trouve d'ailleurs jamais qu'à l'état de sel de protoxyde; car les autres sels de manganèse sont très-peu stables, et l'ébullition les transforme facilement en sels de protoxyde. On opère comme pour séparer le sesquioxyde de fer de la magnésie : c'est-à-dire qu'on ajoute à la liqueur une quantité de sel ammoniacal suffisante pour s'opposer à la précipitation de l'oxyde de manganèse; ordinairement, l'ammoniaque que l'on est obligé d'ajouter pour saturer la liqueur acide suffit pour produire le sel ammoniacal nécessaire; puis on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque, ou par le succinate d'ammoniaque. On précipite ensuite le manganèse de la liqueur filtrée, à l'état de sulfure, par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Lorsqu'on précipite une dissolution d'un sel de sesquioxyde de fer, par l'ammoniaque ou par le carbonate de soude, on observe des changements de couleur qui peuvent guider l'opérateur dans la séparation du fer, et permettent de précipiter successivement

le fer et les autres métaux qui existent dans une liqueur. Les sels de sesquioxyde de fer, dissous dans une liqueur acide, ne présentent qu'une coloration jaune très-faible. Lorsqu'on y verse successivement de l'ammoniaque ou du carbonate de soude, par petites quantités, la liqueur se colore de plus en plus, à mesure que l'on approche de la saturation ; et elle finit par devenir d'un brun foncé, avant qu'il se forme aucun dépôt. Si alors, on la soumet à l'ébullition, le peroxyde de fer se précipite complétement ; la liqueur se décolore, retenant encore en dissolution tous les oxydes de la formule RO, qui sont des bases beaucoup plus fortes que le sesquioxyde de fer, et, en général, que les oxydes de la formule R^2O^3. Pour opérer convenablement cette séparation, on chauffe d'abord la liqueur à l'ébullition ; puis on y verse de l'ammoniaque ou du carbonate de soude, en agitant continuellement. On s'arrête lorsque la liqueur est devenue brune. On la fait bouillir alors pendant quelque temps, il se forme en général un précipité brun d'hydrate de sesquioxyde de fer. Si la liqueur n'est pas décolorée, on y ajoute encore quelques gouttes de réactif, on fait bouillir de nouveau, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée. On la filtre alors bouillante, et l'on reconnaît qu'il faut ajouter une quantité assez notable de carbonate de soude, pour déterminer la précipitation des autres oxydes métalliques qui se trouvent dans la dissolution ; il existe donc un intervalle assez grand entre le moment où la précipitation des oxydes de la formule R^2O^3 a été complète, et celui où la précipitation des oxydes RO commence.

On peut même séparer, par ce moyen, d'une manière assez nette, le sesquioxyde de fer, du protoxyde de fer avec lequel il se trouve mélangé dans une liqueur. Mais il faut éviter, autant que possible, l'accès de l'air, car son oxygène ferait passer une partie du protoxyde de fer à l'état de sesquioxyde. On a souvent besoin, dans l'analyse des substances minérales, de déterminer les proportions relatives de sesquioxyde de fer et de protoxyde de fer qu'elles renferment. Cette détermination peut se faire exactement quand le minéral se dissout facilement dans les acides non oxydants, dans l'acide chlorhydrique par exemple. On réduit la matière en poudre très-fine, et on l'attaque à chaud, dans un petit ballon, par de l'acide chlorhydrique concentré. On fait bouillir continuellement la liqueur, afin que les vapeurs qui se dégagent empêchent l'air de pénétrer dans le ballon, et l'on continue l'ébullition jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide en excès soit évaporée. On reprend ensuite par de l'eau bouillante, et l'on précipite le sesquioxyde de fer par le carbonate de soude, versé goutte à goutte, en évitant autant que

possible le contact de l'air. Lorsque la liqueur s'est décolorée, on la laisse reposer quelque temps dans le ballon bouché; on décante la liqueur claire, on recueille rapidement le précipité sur un filtre, et on le lave à l'eau bouillante. La liqueur renferme le protoxyde de fer; on le fait passer à l'état de sesquioxyde, au moyen du chlore, et on le précipite par un excès de carbonate de soude.

§ 804. Il est difficile, cependant, d'éviter qu'une portion du protoxyde de fer ne se change en sesquioxyde par l'absorption de l'oxygène de l'air. Il est plus exact d'employer une autre méthode, qui peut être utilisée dans un grand nombre de circonstances. Si l'on verse une dissolution de permanganate de potasse dans une dissolution d'un sel de protoxyde de fer, ou dans du protochlorure de fer, le permanganate se décolore immédiatement parce qu'il se décompose en protoxyde de manganèse et en potasse, qui se combinent avec l'acide, et en oxygène qui fait passer le protoxyde de fer à l'état de sesquioxyde. La décoloration du permanganate de potasse a lieu tant qu'il reste encore du protoxyde de fer dans la liqueur. Mais, aussitôt que ce protoxyde s'est changé complétement en sesquioxyde, la moindre goutte de la dissolution de permanganate de potasse donne à la liqueur une couleur rouge très-prononcée, car ce sel a un pouvoir colorant considérable. Si la dissolution de permanganate de potasse est titrée, il suffit de mesurer exactement la quantité qu'il a fallu en verser pour obtenir une coloration rouge persistante, et on peut en conclure immédiatement la quantité de fer qu existait à l'état de protoxyde.

Le permanganate de potasse que l'on emploie pour former la dissolution titrée, se prépare en chauffant pendant deux heures, à une chaleur inférieure au rouge sombre, dans un creuset de terre, un mélange de 2 parties de bioxyde de manganèse, 3 parties de potasse caustique et 1 partie de chlorate de potasse. On concasse la masse après le refroidissement; on la traite par 3 ou 4 fois son poids d'eau, et on filtre la liqueur sur de l'amiante pour séparer le sesquioxyde de manganèse. On ajoute à la liqueur de l'acide azotique faible jusqu'à ce qu'elle ait pris une belle couleur rouge violacé. On conserve cette dissolution dans un flacon bien bouché, car elle serait altérée promptement par les poussières organiques qui nagent dans l'air.

Il s'agit maintenant de déterminer le titre de cette dissolution. A cet effet, on pèse très-exactement 1 gramme de fil de fer de clavecin, bien brillant. On le dissout dans 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis on étend la liqueur d'eau récemment bouillie, de manière à lui faire occuper à peu près le volume de 1 litre. D'un autre côté, on prend 100 divisions de la dissolution de permanga-

nate de potasse, dans une burotte graduée (fig. 477), et on les verse dans le vase B (fig. 478) qui renferme le protochlorure de fer, en imprimant un mouvement gyratoire pour faciliter le mélange. On continue à ajouter, par petites portions, de cette dissolution de permanganate, jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte rose persistante. On note le nombre de divisions et de fractions de division qu'il a fallu verser pour arriver à ce résultat. Supposons que ce nombre soit 75ᴰ,5; on en conclura que 75ᴰ,5 de la dissolution de permanganate correspondent à 1 gramme de fer métallique existant à l'état de protochlorure, et, par suite, que 1ᴰ de permanganate correspond à 0gr,01324 de fer métallique.

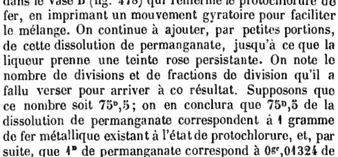


Fig. 477.

Fig. 478.

Cela posé, pour analyser une substance qui renferme à la fois du protoxyde et du sesquioxyde de fer, on en dissout 1 gramme dans l'acide chlorhydrique; on étend d'eau bouillie la liqueur, de façon à lui faire occuper le volume de 1 litre environ; puis on y verse avec précaution la dissolution titrée de permanganate de potasse jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte rose. Supposons qu'il ait fallu verser pour cela 22ᴰ,0 de la dissolution de permanganate; le gramme de substance soumise à l'analyse renfermera 22,0 × 0gr,01324, ou 0gr,291 de fer, y existant à l'état de protoxyde, ou enfin 0gr,374 de protoxyde de fer.

Il faut déterminer maintenant la quantité de fer qui existe à l'état de sesquioxyde. On peut y arriver facilement, en suivant le même procédé. On dissout encore 1 gramme de la matière dans l'acide chlorhydrique concentré, puis on verse dans la dissolution, successivement et par petites portions, 4 grammes de sulfite de soude dissous dans une petite quantité d'eau. L'acide sulfureux qui devient libre par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfite alcalin, transforme le porchlorure de fer en protochlorure, de sorte que tout le fer de la substance se trouve alors dans la dissolution à l'état de protochlorure. On fait bouillir la liqueur pour chasser l'excès d'acide sulfureux, on l'étend d'eau jusqu'à ce qu'elle occupe le volume de 1 litre environ, et l'on verse la dissolution titrée de permanganate. Supposons qu'il ait fallu ajouter 36ᴰ,0 de la burette, pour obtenir la coloration rose persistante; on en conclura que la substance renferme 36,0 × 0gr,1324, ou 0,477 de fer métallique. Or, nous avons déjà trouvé qu'elle contenait 0,291 de fer à l'état de protoxyde, il y en a donc 0gr,186 à l'état de sesquioxyde, ce qui correspond à 0gr,266 de sesquioxyde.

MÉTALLURGIE DU FER.

§ 805. Les seuls minerais de fer sont les oxydes et le carbonate de protoxyde. Les sulfures de fer, bien que très-abondants dans la nature, ne servent point à l'extraction du fer; leur traitement serait trop dispendieux et ne donnerait qu'un métal de mauvaise qualité. Les principaux minerais traités dans les usines sont :

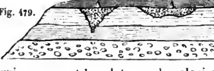
1° L'oxyde de fer magnétique, qui forme des amas considérables dans les terrains anciens, principalement dans les schistes micacés. Il se trouve souvent disséminé au milieu de ces schistes en cristaux octaédriques très-nets. C'est un minerai ordinairement très-riche, et qui donne du fer d'excellente qualité. Une grande partie des fers de Suède sont préparés avec ce minerai.

2° Le peroxyde de fer anhydre, qui se trouve dans quelques terrains de transition, et dans les terrains secondaires, sous forme d'amas considérables, ressemblant quelquefois à de véritables couches. L'oxyde y est sous forme amorphe; on lui donne le nom d'*hématite rouge*. Il constitue aussi quelquefois des filons dans les terrains anciens, comme à Framont dans les Vosges. Ce minerai alimente un grand nombre d'usines du nord de l'Allemagne.

Le fer oligiste se trouve généralement en filons; mais il est rare qu'il existe alors en quantité suffisante pour alimenter des usines. Il forme aussi quelquefois des amas considérables dans les terrains anciens : un des gisements les plus remarquables est celui de l'île d'Elbe.

3° Le peroxyde de fer hydraté, qui se trouve dans les terrains de transition, ou à la séparation des terrains de transition et des terrains secondaires, sous forme de masses brunes concrétionnées : c'est l'*hématite brune*. En France, les usines des Pyrénées fondent cette espèce de minerai.

4° Le peroxyde de fer hydraté, qui se trouve aussi en petits grains concrétionnés; on l'appelle *minerai de fer en grains*. Il forme des amas A (fig. 479) à la séparation de certaines couches du terrain jurassique, mais plus fréquemment dans les terrains tertiaires moyens qui recouvrent les plateaux de calcaire jurassique et de la craie. La grosseur des grains varie depuis celle d'un pois jusqu'à celle d'un grain de millet. La plupart des usines du centre de la France, celles de la Champagne et du Berry, fondent ce minerai.


Fig. 479.

On trouve aussi dans certains étages des terrains jurassiques, de petits grains de peroxyde de fer hydraté, fortement agglutinés, et formant de véritables couches. On donne à ce minerai le nom de *minerai oolithique*, parce qu'il présente l'aspect des œufs de poisson.

5° Le fer spathique, ou carbonate de protoxyde de fer cristallisé, mélangé quelquefois avec des proportions assez considérables de carbonate de manganèse, qui se trouve en filons dans les terrains anciens et dans les terrains de transition. Il accompagne aussi quelquefois les hématites brunes qu'on rencontre à la séparation des terrains anciens et des terrains de transition. Ce minerai, fondu au charbon de bois, donne les fontes lamelleuses qui servent à la fabrication de l'acier.

6° On trouve souvent, dans les couches argileuses du terrain houiller, des rognons aplatis, composés de carbonate de protoxyde de fer et d'argile. Ces rognons sont quelquefois très-riches en fer, et constituent alors un minerai d'autant plus précieux qu'il se rencontre au milieu du combustible, et n'occasionne pas de frais particuliers d'extraction. Ce minerai de fer est très-abondant en Angleterre.

7° Enfin, on trouve dans quelques plaines basses, immédiatement au-dessous de la terre végétale, un minerai de fer qui consiste en hydrate de peroxyde, mélangé de phosphate. Ce minerai produit des fontes phosphoreuses, dont l'emploi est limité. On lui donne le nom de *minerai des prairies* ou *des marais*.

Le fer se trouve quelquefois dans la nature à l'état natif. Il forme des masses compactes, souvent très-considérables, qui ne se sont pas formées en place, mais qui sont tombées du ciel à l'état d'aérolithes. Ce fer n'est jamais pur, il est toujours combiné avec des proportions plus ou moins considérables de nickel. Souvent il est disséminé au milieu d'une pierre grisâtre, dont la surface est ordinairement scoriacée comme si elle avait éprouvé un commencement de fusion. On donne à ces masses le nom de *pierres météoriques*, d'*aérolithes*, ou de *bolides*. Il est probable qu'un grand nombre de ces météores circulent dans l'espace, sous l'influence des mêmes forces qui maintiennent les planètes dans leur orbite, et qu'ils viennent tomber à la surface de la terre lorsque, en vertu de leur mouvement, ils s'approchent trop de cette planète. Quelquefois le fer météorique présente toutes les qualités du fer malléable, et l'on a pu le forger pour en faire des instruments tranchants.

§ 806. Les minerais de fer ne sont jamais soumis à des préparations préliminaires compliquées. Les minerais en grains sont ordi-

nairement agglutinés par une argile très-pauvre en oxyde de fer, et qu'on enlève facilement par l'opération du débourbage (§ 735).

Les minerais en roche ont souvent besoin d'être soumis à un grillage préliminaire qui les rend plus faciles à fondre. Le grillage chasse l'eau, et l'acide carbonique si le minerai est carbonaté, mais il agit surtout en désagrégeant la matière et en la rendant poreuse.

§ 807. Nous avons vu (§ 766) que les oxydes de fer se réduisent très-facilement quand on les chauffe au milieu d'un courant de gaz hydrogène. Leur réduction a lieu également dans les mêmes circonstances par le gaz oxyde de carbone. On conçoit d'après cela que la réduction de l'oxyde de fer dans les minerais ne doit pas présenter de grandes difficultés. Mais le fer métallique réduit se trouve alors intimement mélangé avec la gangue, et ses particules ne peuvent pas se réunir. Si la gangue était très-fusible, il suffirait de chauffer le minerai jusqu'à la température à laquelle elle deviendrait liquide. En battant ensuite fortement au marteau cette éponge métallique, les particules de fer se réuniraient, et la gangue serait exprimée sous forme de scorie. Mais, si la gangue était difficilement fusible, elle ne fondrait qu'à la température à laquelle le fer, au contact du charbon, se change en fonte, et l'on n'obtiendrait plus alors du fer ductile, mais de la fonte. Or, la gangue ordinaire du minerai de fer est de l'argile, ou du quartz, c'est-à-dire deux substances à peu près infusibles. Pour déterminer leur fusion, on s'y prend de deux manières. Si l'on emploie des minerais très-riches, et que l'on cherche à obtenir immédiatement du fer ductile, on chauffe le minerai au contact du charbon; la gangue se combine alors avec une portion de l'oxyde de fer qui est préservé de la réduction, et il se forme un silicate double, très-fusible, d'alumine et de protoxyde de fer. Il n'y a, par conséquent, pas besoin de chauffer à une température très-élevée; le fer ne passe pas à l'état de fonte, et il suffit de battre au marteau le métal spongieux pour l'agréger et exprimer la scorie. Mais on perd nécessairement une portion d'autant plus grande d'oxyde de fer, que le minerai renferme plus de gangue. Ce procédé ne peut donc être employé que sur des minerais très-riches.

Si l'on veut, au contraire, extraire complétement le fer du minerai, il faut rendre le silicate d'alumine fusible en lui donnant une base autre que l'oxyde de fer. La seule base qui puisse être employée économiquement est la chaux. Mais comme le silicate double d'alumine et de chaux est beaucoup moins fusible que le silicate d'alumine et de fer, il faut employer une température très-élevée; le fer passe à l'état de fonte, qui se liquéfie en même temps que le silicate double, ou *laitier*.

Ces deux méthodes donnent, comme on voit, des résultats très-différents. La première n'est plus employée que dans un petit nombre de localités ; elle exige des minerais riches, très-purs, et occasionne de grandes dépenses de combustible. Elle est appliquée dans les Pyrénées, sous le nom de *méthode catalane*.

Fig. 480.

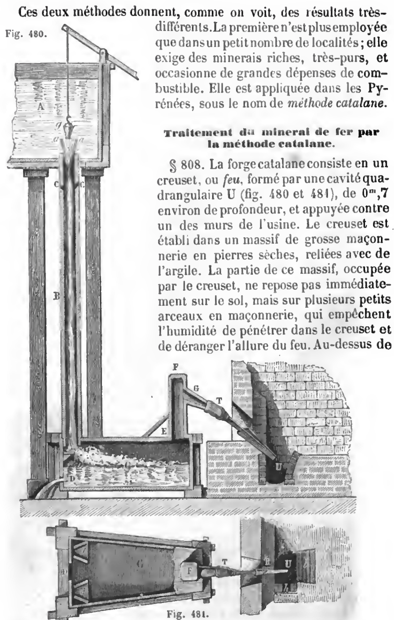


Fig. 481.

Traitement du minerai de fer par la méthode catalane.

§ 808. La forge catalane consiste en un creuset, ou *feu*, formé par une cavité quadrangulaire U (fig. 480 et 481), de $0^{m},7$ environ de profondeur, et appuyée contre un des murs de l'usine. Le creuset est établi dans un massif de grosse maçonnerie en pierres sèches, reliées avec de l'argile. La partie de ce massif, occupée par le creuset, ne repose pas immédiatement sur le sol, mais sur plusieurs petits arceaux en maçonnerie, qui empêchent l'humidité de pénétrer dans le creuset et de déranger l'allure du feu. Au-dessus de ces arceaux se trouve une couche de scorie de forge et d'argile,

recouverte par une pierre de granite, qui forme le fond, ou la *sole* du creuset.

Au-dessus de la pierre de fond s'élèvent les quatre faces latérales du creuset :

La face de devant *h* porte le nom de *chio;*

La face opposée *i* s'appelle la *cave;*

Celle de gauche R s'appelle les *porges;*

Enfin, la face de droite *l* porte le nom d'*ore* ou de *contrevent.*

La face de chio est verticale, sa hauteur est d'environ 0m,65 ; elle est formée par trois pièces de fer placées bout à bout. Les deux pièces extrêmes sont appelées *latairoles*. Celle du milieu se nomme le *restanque;* elle sert de point d'appui aux leviers, ou *ringards* avec lesquels les ouvriers soulèvent la masse de fer agglutinée, qui s'est produite pendant l'opération, et que l'on appelle le *massé*. Une banquette soutient l'avant du creuset, et facilite la manœuvre.

La face de gauche, les *porges*, est verticale ; elle se compose de pièces de fer *t*, *t*, *t* (fig. 483) placées de champ, les unes sur les autres.

La face de droite, l'ore ou le contrevent, est composée de pièces en fer *s*, *s*, *s* (fig. 483). Ces pièces, qui ont la forme de coins, sont un peu inclinées et disposées de manière à former dans leur ensemble une surface courbe.

La cave *i* (fig. 484) est entièrement en maçonnerie, liée avec de l'argile ; cette face est légèrement inclinée de 5 à 8° de dedans en dehors.

La tuyère Z, qui amène l'air dans le foyer, repose sur la pièce de fer supérieure des porges ; elle est formée par une plaque de cuivre rouge, tournée en tronc de cône ; les bords ne sont que rapprochés sans soudure. La position de la tuyère exerce une grande influence sur la marche de l'opération ; son inclinaison varie de 35 à 40°. Le vent est amené de la machine soufflante dans la tuyère, par une buse en cuivre T, attachée au porte-vent G de la soufflerie par un tuyau en cuir.

La profondeur du foyer catalan est d'environ......... 0m,7
Sa largeur moyenne, de la face de chio à la cave, est de 0m,6
Sa largeur moyenne, des porges à la partie inférieure du contrevent.................................. 0m,7
Sa largeur moyenne, des porges à la partie supérieure du contrevent.................................. 1m,0

La soufflerie des forges catalanes de l'Ariége s'appelle *trompe*. Elle se compose :

1° D'un bassin supérieur A (fig. 481), alimenté par l'eau d'une source ;

2° De deux tuyaux B, de 6 mètres environ de hauteur, formés par des arbres creusés intérieurement, et qui traversent le fond du bassin A ;

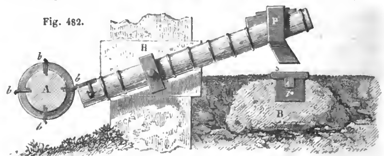
3° D'une caisse inférieure C, qui porte deux ouvertures : l'une D, placée au bas, l'autre supérieure E, sur laquelle est disposé un tube EF, terminé par le porte-vent G.

L'orifice supérieur des tuyaux B est rétréci par des planches *a*, *a*, qui sont maintenues par des tringles. L'ouverture formée par la partie inférieure de ces planches se nomme *étranguillon*. Au niveau de l'étranguillon, les parois latérales des tuyaux sont percées de trous inclinés *c*, *c*, que l'on nomme *aspirateurs*. Enfin, les tuyaux entrent dans la paroi supérieure de la caisse C, et leurs ouvertures se trouvent à une petite distance au-dessus d'une banquette *d*.

L'eau du bassin supérieur A pénètre par l'étranguillon dans les arbres verticaux, et entraîne dans son mouvement l'air extérieur, qui se trouve ainsi aspiré par les ouvertures *c*, *c*. L'eau se brise sur la banquette et s'échappe par l'orifice inférieur D, tandis que l'air entraîné s'échappe par la buse G. Des coins de bois permettent de régler la position des planches qui forment l'étranguillon. Pour obtenir à volonté la quantité de vent nécessaire au travail de la forge, quantité qui varie avec les diverses phases de l'opération, l'ouvrier fait descendre plus ou moins les coins *g*, fixés à l'extrémité d'un levier articulé, qu'il manœuvre du bas de la forge, au moyen d'une chaîne. Il fait varier ainsi la quantité d'eau qui tombe dans la trompe, et, par suite, aussi la quantité d'air inspirée.

Le marteau ou *mail*, employé pour le forgeage du fer, est représenté (fig. 482). Il consiste en une panne en fonte P, du poids de 600 kilogr. environ, montée sur un manche en bois de hêtre, relié

Fig. 482.



par des cadres en fer. Une pièce de fonte H, fixée sur le manche, porte les deux tourillons autour desquels tourne le marteau.

Le marteau est relevé par sa queue, au moyen de cames en fer *b*, *b*, *b*, disposées sur l'arbre A d'une roue hydraulique.

L'enclume en fer S est fixée par un tenon *c* sur une pièce en fonte *r*, qui est elle-même solidement enchâssée, au moyen de coins en bois, dans un fort billot de bois, ou dans une pierre de granit B, enfoncée dans le sol de la forge. Afin d'accélérer la chute du marteau, qui doit battre de 100 à 125 coups par minute, on place, sous la queue du manche, un rabat composé d'une pierre sur laquelle la queue vient butter.

§ 809. Ces dispositions générales de la forge étant bien comprises, voyons comment on conduit l'opération.

Nous supposerons que le massé de l'opération précédente a été enlevé du foyer pour être forgé sous le marteau; les ouvriers s'occupent à monter le feu pour une nouvelle opération. A cet effet, ils retirent du creuset les charbons incandescents qui s'y trouvent encore, détachent du fond et des parois latérales les crasses qui y adhèrent et rejettent les charbons incandescents dans le creuset, qui se trouve alors rempli jusqu'à la hauteur de la tuyère. Un ouvrier sépare le creuset en deux compartiments par une pelle qu'il place verticalement et parallèlement aux porges, de manière que le compartiment compris entre la pelle et les porges soit le double du compartiment compris entre la pelle et le contrevent. D'autres ouvriers tassent du charbon dans le compartiment compris entre la pelle et les porges, et du minerai en morceaux de la grosseur d'une noix entre la pelle et le contrevent. On élève la pelle successivement, à mesure que l'espace inférieur se remplit, et on forme ainsi un mu de minerai, qui s'élève de $0^m,2$ au-dessus de l'ore. Le minerai est répandu de manière à former u dos d'âne *d f g* (fig. 483), dont l'arête *f* vient butter d'un côté sur la cave, de l'autre côté sur la banquette du chio.

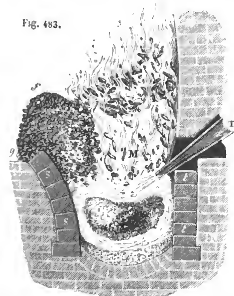


Fig. 483.

La surface *fg* est recouverte d'une couche de brasque bien tassée. L'espace M, compris entre le mur du minerai et le foyer, est rempli de charbon de bois.

Lorsque le chargement est ainsi disposé, on donne le vent d'abord faiblement, puis on l'augmente progressivement. Le minerai se prépare et se réduit successivement. Les ouvriers profitent de ce moment pour forger, sous forme de barres, le massé de l'opération précédente, qu'ils ont coupé en quatre parties, ainsi que nous le verrons bientôt. A cet effet, ils chauffent ces masses de fer dans le foyer, en les plaçant au milieu du charbon incandescent de l'espace M au-dessus de la tuyère. Lorsqu'elles ont acquis la température convenable, ils les retirent et les travaillent sous le marteau.

A mesure que le charbon diminue, on en ajoute de nouveau, et l'on verse par-dessus successivement du menu minerai, appelé *greillade*, qui se forme pendant le cassage du minerai en roche tel qu'il vient de la mine. Pour que cette greillade ne puisse pas tomber trop facilement entre les interstices du charbon, on a soin de l'arroser avec un peu d'eau.

Sous l'influence du vent lancé par la tuyère, le charbon se brûle à l'état d'acide carbonique, dans l'espace qui avoisine la tuyère; mais, plus loin, l'acide carbonique est changé par le charbon en gaz oxyde de carbone. Cet oxyde de carbone forcé en grande partie de traverser le minerai, dont la température est d'ailleurs élevée, réduit l'oxyde de fer à l'état de fer métallique. Mais la totalité de l'oxyde de fer n'est pas réduite; une partie reste à l'état de protoxyde de fer et se combine avec la gangue du minerai en formant un silicate multiple très-fusible. Une grande partie de ce silicate s'écoule, et se réunit au fond du creuset. On la fait couler hors du foyer, en débouchant une petite ouverture pratiquée à la partie inférieure de la face de chio.

Au bout de deux heures, la greillade qui descend avec le combustible, a donné une certaine quantité de fer au fond du creuset, l'ouvrier commence alors à s'occuper de la formation du *massé*. Il donne plus de vent, et, enfonçant avec précaution un ringard entre le minerai et le contrevent, il rapproche successivement de la tuyère le minerai qui lui paraît le mieux préparé. En même temps, il charge plus fréquemment en greillade et en charbon.

Cinq heures environ après le commencement de l'opération, le minerai est descendu entièrement dans le creuset; et l'ouvrier travaille avec son ringard, dans le foyer, de manière à réunir les divers fragments de fer spongieux.

Pendant la dernière heure du travail, les ouvriers qui ne sont pas occupés cassent sous le mail le minerai nécessaire à l'opération suivante : ils le criblent ensuite, afin de séparer la matière pulvérulente qui forme la greillade dont nous avons parlé.

Les ouvriers retirent le massé du feu et le portent sous le marteau. La scorie liquide est exprimée, et le fer spongieux devient plus compacte. On coupe alors le massé en deux parties égales ; à cet effet, on applique dessus un long coin en fer, sur la tête duquel on fait battre le marteau. Les deux moitiés du massé sont appelées *massoques*. On les bat successivement sous le marteau, de manière à leur donner la forme de parallélipipèdes allongés, que l'on coupe ensuite en deux parties égales. On obtient ainsi quatre morceaux de fer, appelés *massouquettes*, que l'on étire en barres pendant la première période de l'opération suivante.

Une opération au foyer catalan dure ordinairement 6 heures; elle produit de 140 à 150 kilogr. de fer marchand, pour une consommation de 470 kilogr. de minerai et de 500 kilogr. environ de charbon.

L'extraction directe du fer, à l'état de métal ductile, ne s'exécute plus que dans les Pyrénées, en Corse, et dans quelques provinces d'Espagne. La plus grande partie du fer se prépare aujourd'hui par le procédé du haut fourneau. On cherche alors à extraire le fer de ses minerais, d'une manière aussi complète que possible, en employant une très-haute température. Le fer se combine avec une certaine quantité de carbone, et forme une combinaison, la fonte, beaucoup plus fusible que le fer ductile.

Traitement du minerai de fer au haut fourneau.

§ 810. Le haut fourneau (fig. 484) se compose de deux troncs de cône C, B, réunis par leurs bases. Le tronc de cône supérieur C, qu'on appelle la *cuve*, est formé par un revêtement intérieur *ii'*, en briques réfractaires, enveloppé d'une couche de scories, ou de laitier concassé, qui l'isole d'un second revêtement en briques *ll'*, appliqué contre un muraillement extérieur *pp'qq'* en pierres de taille, ou en briques ordinaires, qui forme le *massif* du haut fourneau. L'ouverture supérieure G de la cuve porte le nom de *gueulard;* elle est surmontée d'une cheminée F, appelée *gueule*, percée d'une ou de plusieurs portes, qui servent au chargement du combustible et du minerai. Le cône inférieur B, qu'on appelle les *étalages*, est formé ordinairement par des pierres quartzeuses, très-difficilement fusibles, au choix desquelles il faut apporter le plus grand soin, parce que la durée du haut fourneau en dépend en grande partie. Quel-

quefois, cependant, on construit les étalages avec des briques réfractaires. Les étalages se réunissent ordinairement à la cuve par un raccordement cylindrique ou courbe A, qui permet d'éviter l'angle rentrant.

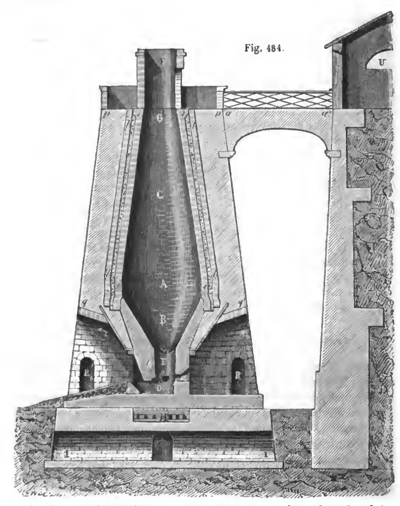


Fig. 484.

Au-dessous des étalages, se trouve un espace à section circulaire E, appelé l'*ouvrage*, formé par des pierres réfractaires et qui descend jusqu'au bas du fourneau, où se trouve le *creuset* D dont la section horizontale est rectangulaire. Sur une des faces du fourneau la paroi *t* de l'ouvrage s'arrête à quelques décimètres au-des-

sus du fond du creuset. Cette paroi, à laquelle on donne le nom de *tympe*, est soutenue par de fortes pièces en fer scellées dans les parois latérales de l'ouvrage.

Le fond du creuset est formé par une pierre quartzeuse, au-dessous de laquelle on ménage des ouvertures qui permettent à l'air de circuler librement sous le fourneau; et, afin qu'il ne puisse pas s'y accumuler de l'eau, qui refroidirait le creuset et pourrait même occasionner des accidents graves, le massif du haut fourneau est établi sur des galeries voûtées I, I'. Trois des parois du creuset ne sont que le prolongement des parois de l'ouvrage; la quatrième est formée par une pierre prismatique *d*, appelée *dame*, et qui se trouve un peu en avant de la tympe; de sorte que la partie antérieure du creuset présente une ouverture entre la dame et la tympe. Nous appellerons la partie du fourneau sur laquelle se trouvent la tympe et la dame, ***paroi antérieure du fourneau***. La paroi opposée sera la ***paroi postérieure***, et les deux autres seront les ***parois latérales***.

La paroi postérieure et les deux parois latérales portent des ouvertures *o*, dans lesquelles on engage les tuyères destinées à amener l'air dans le haut fourneau. Ces ouvertures se trouvent dans un même plan horizontal, un peu plus élevé que le bord inférieur de la tympe.

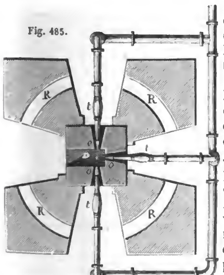


Fig. 485.

Dans quelques fourneaux, de construction moderne, le creuset est à section circulaire, et forme la continuation de l'ouvrage.

Pour rendre l'abord de l'ouvrage facile aux ouvriers, on a ménagé dans le massif du haut fourneau quatre excavations voûtées, ou *embrasures*, qui permettent d'approcher des tuyères et du creuset. Des galeries latérales R permettent aux ouvriers de circuler plus facilement autour du fourneau et de visiter les tuyères. La disposition des tuyères, et des tuyaux qui amènent le vent de la machine soufflante, se voit dans la figure 485, qui représente une section horizontale du fourneau, faite à la hauteur des tuyères.

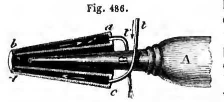
Chaque tuyau porte-vent est muni d'un régulateur à registre ou à soupape, à l'aide duquel on peut régler à volonté la quantité d'air lancée dans le fourneau.

Le haut fourneau est ordinairement construit, lorsque les localités le permettent, auprès d'un escarpement (fig. 484), consolidé par de la maçonnerie. Une terrasse est établie, à la hauteur du gueulard, sur les flancs de l'escarpement ou à son sommet. Un pont *aa'* établit la communication entre cette terrasse et la plate-forme *pp'* du gueulard. On arrive à la terrasse par un plan incliné, sur lequel les charges de combustible et de minerai sont montées au moyen d'une machine. Ces charges sont amenées par des wagons qui roulent sur un chemin de fer, jusque sur la plate-forme *pp'* du gueulard. Lorsqu'il n'existe pas d'escarpement auprès du haut fourneau, on construit un plan incliné depuis le sol de l'usine jusqu'à la plate-forme du gueulard.

On a eu soin de ménager, dans la construction du massif du haut fourneau, un grand nombre de petits canaux communiquant à l'extérieur, et qui ont pour but de faciliter le dessèchement complet du massif, lors de la mise en feu du fourneau.

Les tuyères des hauts fourneaux sont des tubes coniques *abcd*, à double enveloppe en fonte, ou en cuivre (fig. 486). Comme ces tuyères pourraient fondre à leur extrémité, par suite de la haute température qui règne dans l'ouvrage, on fait passer dans la double enveloppe un courant continuel d'eau froide. L'eau est amenée par le petit tube *t*, et s'écoule par le tube *t'*. L'ouverture des tuyères s'avance jusqu'à la paroi intérieure de l'ouvrage. Les buses porte-vent B sont disposées dans les tuyères; elles communiquent avec les tuyaux en fonte de la machine soufflante, au moyen de boyaux en cuir flexibles A, qui rendent leur maniement facile. Les trois tuyères se trouvent dans un même plan horizontal; mais les axes des deux tuyères disposées sur les faces latérales de l'ouvrage, ne sont pas dans le prolongement l'un de l'autre; ils sont écartés de quelques centimètres, afin que les deux courants d'air ne se heurtent pas l'un contre l'autre.

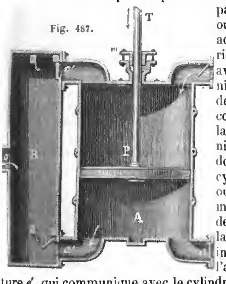
Fig. 486.



§ 814. La machine soufflante d'un haut fourneau consiste en un grand cylindre de fonte A (fig. 487), dans lequel se meut un piston P en fonte, dont la circonférence est garnie de tresses en chanvre, ou de cuirs emboutis, afin que le piston bouche hermétiquement le

cylindre. Le cylindre, ou corps de pompe, est fermé en haut et en bas. Le couvercle supérieur porte une boîte à étoupe *m*, traversée par la tige T du piston. Deux ouvertures latérales *c*, *c'*, sont adaptées au couvercle supérieur : l'une *c*, communique avec l'air extérieur et est munie d'un clapet qui s'ouvre de dehors en dedans ; l'autre *c'* communique avec un cylindre latéral B en fonte, et est muni d'un clapet qui s'ouvre de dedans en dehors. Le fond du cylindre porte de même deux ouvertures : l'ouverture *e*, munie d'un clapet qui s'ouvre de dehors en dedans, établit la communication de la partie inférieure du cylindre avec l'air extérieur ; et l'ouverture *e'*, qui communique avec le cylindre latéral B, et porte un clapet s'ouvrant de dedans en dehors.

Fig. 487.



Supposons que le piston soit arrivé au plus haut de sa course et qu'il commence à descendre. Si les clapets *c*, *c'*, sont fermés, l'air se dilatera dans la partie supérieure du corps de pompe et prendra une force élastique de plus en plus faible. La pression extérieure l'emportera donc sur la pression intérieure, le clapet *c'* sera fortement appliqué contre l'ouverture *c'* et interceptera la communication entre la partie supérieure du corps de pompe et le cylindre latéral B. Le clapet *c* s'ouvrira, au contraire, et l'air extérieur pénétrera dans la partie supérieure du corps de pompe. L'air contenu dans la partie inférieure du corps de pompe sera, au contraire, refoulé dans un espace de plus en plus petit pendant la marche descendante du piston ; sa force élastique deviendra supérieure à la force élastique de l'air extérieur, le clapet *e* sera pressé contre son siége et fermera l'ouverture *e*, le clapet *e'* s'ouvrira, et l'air intérieur sera chassé dans le cylindre latéral B, et de là, par l'ouverture *o*, dans les tuyaux en fonte qui le conduisent aux tuyères. Ainsi, pendant la marche descendante du piston, l'air extérieur est inspiré dans la partie supérieure du corps de pompe, tandis que l'air de la partie inférieure est envoyé aux tuyères, l'inverse se présente pendant la marche ascendante du piston ; la partie inférieure du corps

de pompe aspire l'air extérieur, et la partie supérieure envoie l'air aux tuyères. La machine soufflante fournit donc de l'air au fourneau pendant les deux périodes de mouvement du piston, et entretient un soufflage continu. Cependant, ce soufflage s'affaiblit sensiblement dans les instants où le piston change la direction de son mouvement, c'est-à-dire aux *points morts* du mouvement alternatif; et, comme il est important qu'il soit aussi régulier que possible, on a soin d'interposer, entre le cylindre B et les tuyères, un vaste réservoir d'air, qui empêche ces variations de devenir sensibles aux tuyères. Pour donner le mouvement alternatif au piston, on attache sa tige, par l'intermédiaire d'un parallélogramme articulé, à la seconde extrémité du balancier d'une machine à vapeur.

La marche de la machine soufflante exerce une très-grande influence sur la conduite du haut fourneau; il est important que la machine à vapeur soit susceptible de développer plus de force qu'elle n'en donne ordinairement pendant la marche régulière du fourneau, afin qu'on puisse envoyer plus de vent aux tuyères dans les moments où le fourneau vient à se déranger. Un manomètre est adapté au réservoir régulateur; par la pression qu'il indique, l'ouvrier juge de la quantité d'air lancé dans le fourneau. Quand il veut forcer le vent, il accélère le mouvement du piston de la machine soufflante, en poussant le feu de la chaudière de la machine à vapeur. Dans beaucoup d'usines, la force motrice de la vapeur est remplacée par une chute d'eau, et on règle la marche de la machine soufflante en faisant arriver plus ou moins d'eau sur la roue hydraulique.

Dans les grandes usines, il y a souvent plusieurs hauts fourneaux disposés les uns auprès des autres, et ils sont alimentés ordinairement par la même machine soufflante.

§ 812. La construction du haut fourneau étant bien comprise, nous allons étudier la marche du fondage. Nous supposerons que le haut fourneau est nouvellement construit, ou au moins fraîchement réparé; il faut procéder à la *mise en feu*. On commence par dessécher très-lentement tout le massif du fourneau; car une dessiccation rapide déterminerait des fendillements dans la maçonnerie, et compromettrait la durée de l'appareil. Le creuset est resté ouvert à sa partie antérieure, la dame *d* n'est pas encore placée. On dispose, dans le creuset et dans l'espace voûté qui le précède, des fagots auxquels on met le feu. La cuve du haut fourneau fait l'office de cheminée; le revêtement intérieur, la *chemise*, se dessèche d'abord, et bientôt la chaleur gagne successivement le massif lui-même. On continue le feu de cette manière pendant plusieurs jours, jusqu'à



ce que les muraillements intérieurs soient assez bien desséchés pour qu'on n'ait plus à craindre leur fendillement par l'application d'une chaleur plus forte. On place alors la dame, et on projette, par le gueulard du fourneau, du combustible qui s'élève jusque dans les étalages. Lorsque la dessiccation est encore plus avancée, on achève de remplir la cuve avec le combustible qui doit servir au fondage du minerai, c'est-à-dire avec du charbon de bois ou du coke, et on donne un peu de vent. On augmente le vent successivement; et, lorsque le combustible s'est convenablement abaissé dans la cuve, on met une petite charge de minerai, que l'on étend d'une manière uniforme sur le charbon. Au bout de quelque temps, on ajoute une couche de combustible, et, par-dessus, une couche de minerai. Les charges de minerai sont d'abord faibles; on les augmente successivement, et ce n'est qu'au bout de plusieurs jours qu'elles ont atteint le poids normal qui sera conservé pendant toute la durée du fondage.

La plus grande dépense du traitement métallurgique du fer consiste dans le combustible : on cherche donc à diminuer cette dépense autant que possible, c'est-à-dire à fondre avec la même quantité de combustible la plus grande quantité possible de minerai. On augmente la proportion de minerai, tant que l'on obtient encore une marche convenable du fourneau, et de la fonte de bonne qualité; mais on est obligé d'arrêter l'accroissement du minerai, lorsque le fondage devient difficile, ou que la fonte perd de sa qualité.

§ 813. Il est rare que le minerai puisse être fondu sans addition de matières étrangères. Le plus souvent, la gangue du minerai est du quartz ou de l'argile. Or, comme dans le traitement du haut fourneau; la gangue et le métal doivent être amenés à l'état de fluidité parfaite, pour que la séparation se fasse dans le creuset en vertu de la différence des densités; comme, en outre, on se propose d'extraire le fer d'une manière complète, si la gangue du minerai est du quartz, ce corps étant infusible à la température du haut fourneau, ne pourra fondre que si on lui donne une ou plusieurs bases qui forment avec lui un silicate, fusible à cette température. Si l'on n'ajoute pas une base étrangère, le quartz se combine avec une portion de l'oxyde de fer du minerai, qu'il préserve ainsi de la réduction, et forme une scorie fusible; mais alors une quantité considérable du fer passe dans les scories et se trouve perdue. Si la gangue est de l'argile, une circonstance analogue se présente, car le silicate d'alumine, infusible à la température du haut fourneau, ne peut entrer en fusion qu'en se combinant avec une portion de l'oxyde de fer du minerai, pour former un silicate double d'alumine

et de protoxyde de fer beaucoup plus fusible. Mais si l'on ajoute au minerai une quantité convenable de carbonate de chaux, ce carbonate passera dans la cuve du fourneau à l'état de chaux caustique ; la chaux se combinera avec le silicate d'alumine, pour former un silicate double d'alumine et de chaux fusible, et ce silicate renfermera assez de base pour qu'il ne puisse plus se combiner avec de l'oxyde de fer et préserver celui-ci de la réduction. Lorsque le minerai de fer ne renferme que du quartz, il faut ajouter, à la fois, de l'argile et du carbonate de chaux ; mais, comme les minerais argileux sont beaucoup plus communs que les minerais à gangue quartzeuse, on mêle toujours ces derniers avec des minerais argileux, de sorte qu'on n'a que du carbonate de chaux à ajouter au minerai. Le carbonate de chaux destiné à cet usage est appelé *castine*.

On fond aussi, dans quelques usines, des minerais dont la gangue est calcaire. Pour obtenir un laitier convenable, il faut ajouter du silicate d'alumine. En général, on mêle aux minerais calcaires des minerais à gangue argileuse, qui introduisent dans le lit de fusion une quantité convenable de silicate d'alumine. Souvent aussi, on ajoute des scories de forge, qui sont formées par un silicate de protoxyde de fer, très-riche en fer ; mais on ne peut en faire passer que de faibles quantités, parce qu'elles altèrent la qualité de la fonte.

La fusibilité des silicates doubles d'alumine et de chaux varie avec les proportions de leurs principes constituants. L'expérience a démontré que le silicate double d'alumine et de chaux, le plus fusible, était celui dans lequel l'oxygène de l'acide silicique était environ les $\frac{3}{2}$ de l'oxygène contenu dans les deux bases réunies. Le rapport entre les deux bases n'est pas non plus indifférent : on obtient la combinaison la plus fusible, avec l'argile naturelle dont la composition varie peu, en y ajoutant les $\frac{3}{2}$ de son poids de carbonate de chaux.

§ 814. Le combustible employé dans les hauts fourneaux est du charbon de bois ou du coke. Le charbon de bois laisse très-peu de cendre ; cette cendre est d'ailleurs facilement fusible, et n'introduit aucun élément qui puisse influer, d'une manière fâcheuse, sur les qualités de la fonte. On cherche dans les fourneaux au charbon de bois, à obtenir des laitiers très-fusibles, sans qu'il s'y introduise une quantité notable d'oxyde de fer La composition de ces laitiers s'approche donc de celle du silicate double d'alumine et de chaux le plus fusible, c'est-à-dire de celui dans lequel l'oxygène de la silice est les $\frac{3}{2}$ de l'oxygène des bases. Le plus souvent, néanmoins, la proportion de silice est moindre et s'élève à environ 40 pour 100 du

poids du laitier. Le coke, au contraire, laisse souvent des proportions considérables de cendres; il renferme en outre des pyrites, quelquefois en quantité très-notable. Ces pyrites donnent du sulfure de fer, qui se dissout dans la fonte et en altère la qualité. Si l'on cherchait encore à obtenir le silicate double d'alumine et de chaux le plus fusible, une grande quantité de soufre entrerait dans la fonte, et celle-ci deviendrait de très-mauvaise qualité. L'expérience a montré que, pour éviter cet inconvénient, il fallait augmenter considérablement la proportion de castine, et chercher à obtenir un laitier dans lequel l'oxygène de la silice fût seulement égal à celui des bases réunies. La chaux empêche alors la plus grande partie du soufre des pyrites de passer dans la fonte, et il se forme du sulfure de calcium qui reste dans le laitier. Mais, le laitier des fourneaux à coke étant beaucoup moins fusible que celui des fourneaux au charbon de bois, il est clair que pour obtenir des laitiers suffisamment fluides il faudra porter la température beaucoup plus haut dans les fourneaux au coke.

§ 815. Les dimensions des hauts fourneaux sont différentes, suivant que l'on emploie le charbon de bois ou le coke. Les fourneaux au charbon de bois ont environ 10 mètres de hauteur, depuis le fond du creuset jusqu'au gueulard. Ils n'ont en général que deux tuyères, qui sont disposées sur les faces latérales de l'ouvrage. Les fourneaux au coke ont une hauteur de 15 à 18 mètres; la capacité totale de la cuve est beaucoup plus grande que celle des fourneaux au charbon de bois. Ils reçoivent le vent de trois tuyères. La machine soufflante est beaucoup plus puissante que pour les fourneaux au charbon de bois, et elle lance de l'air sous une pression trois ou quatre fois plus forte. Les hauteurs des colonnes de mercure qui font équilibre aux pressions de l'air dans les tuyaux qui l'amènent aux tuyères, sont en général les suivantes :

Dans un fourneau alimenté

Avec du charbon de sapin très-léger.......	2 à 3	centimètres.
» charbon de sapin de bonne qualité.	3 à 4	»
» charbon de bois dur.............	4 à 6	»
» coke facilement combustible......	8 à 13	»
» coke dur et compacte............	13 à 19	»

La quantité totale d'air lancé dépend de cette pression et de l'ouverture des buses. Les hauts fourneaux au charbon de bois, de grandes dimensions, reçoivent au moins 40 mètres cubes d'air

par minute. Les fourneaux au coke n'en reçoivent jamais moins de 60 mètres cubes, et, souvent, jusqu'à 80 ou 100 mètres cubes.

§ 816. Considérons maintenant un haut fourneau dans sa marche régulière (fig. 488), et suivons les diverses réactions chimiques ainsi

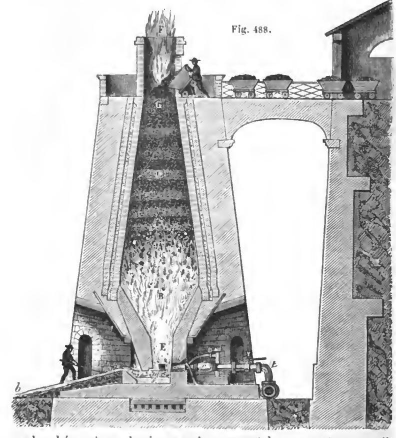


Fig. 488.

que les phénomènes physiques qui se passent dans ce vaste appareil. Nous avons dit que le combustible et le minerai étaient chargés, couche par couche, au gueulard G du fourneau. Ces charges descendent assez régulièrement jusque vers le ventre A. La température est peu élevée dans la partie supérieure de la cuve; elle est plus considérable dans les étalages B; enfin, dans l'ouvrage E, un peu au-dessus des tuyères, elle atteint son maximum. L'air, lancé par les tuyères, rencontre dans l'ouvrage le combustible fortement incandescent; la combustion y est très-vive à cause de l'excès

d'oxygène. Le charbon brûle à l'état d'acide carbonique, et dégage toute la chaleur qu'il est susceptible de donner dans sa combustion par l'oxygène. La combustion par l'oxygène continue souvent encore dans la partie inférieure des étalages, mais elle y est beaucoup moins vive, parce que la plus grande partie de l'oxygène de l'air s'est changée dans l'ouvrage en acide carbonique. Le gaz qui arrive vers le milieu des étalages se compose d'azote et d'acide carbonique; il se trouve à une très-haute température, et communique une partie de sa chaleur au combustible et au minerai qui remplissent la cuve. Or, nous avons vu (§ 256) que, lorsqu'on fait passer du gaz acide carbonique sur du charbon incandescent, ce gaz se combine avec une quantité de carbone égale à celle qu'il renferme déjà, et se change en oxyde de carbone, qui occupe un volume double de celui de l'acide carbonique. Mais cette combustion inverse du carbone, suivie d'une grande dilatation du produit gazeux, bien loin de donner un dégagement de chaleur, en produit au contraire une absorption notable. La température, au lieu de s'élever, s'abaisse donc, dans la partie inférieure de la cuve, beaucoup au-dessous de ce qu'elle serait, si le courant gazeux, fortement échauffé par la combustion qui a eu lieu dans l'ouvrage, partageait seulement sa chaleur avec les matériaux qu'il rencontre. La température étant dans les étalages celle du rouge blanc, n'est plus que celle de la chaleur rouge dans la partie inférieure de la cuve. Le gaz, dans les parties supérieures des étalages, se compose d'azote et d'oxyde de carbone. Ce mélange gazeux rencontre, dans les étalages et dans la cuve, le combustible et le minerai, chauffés au rouge sombre; et comme, à cette température, le gaz oxyde de carbone décompose facilement l'oxyde de fer, l'oxyde du minerai est complétement réduit, et il en résulte un mélange de gangue et de fer métallique très-divisé. La réduction de l'oxyde de fer régénère une partie de l'acide carbonique; la castine dégage elle-même son acide carbonique, en se changeant en chaux vive; de sorte que le gaz qui se dégage par le gueulard se compose d'azote, et d'un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Il s'y trouve, en outre, une petite quantité d'hydrogène et d'hydrogène carboné, qui ont été abandonnés par le combustible, toujours imparfaitement carbonisé, et dont la carbonisation s'achève dans la cuve. Il se forme également une certaine quantité d'hydrogène et d'oxyde de carbone, aux dépens de la vapeur d'eau qui existe dans l'air lancé par les tuyères. Cette eau est décomposée, dans les étalages, par le charbon incandescent. Le gaz sort très-refroidi du gueulard; mais il est éminemment combustible, à cause de la grande quantité d'oxyde de carbone qu'il renferme.

On peut l'allumer, et il brûle alors dans la cheminée F avec une longue flamme transparente, qui persiste indéfiniment.

§ 817. Ainsi, en nous occupant seulement de la colonne ascendante de gaz qui traverse le haut fourneau, nous voyons que le gaz est éminemment oxydant dans l'ouvrage, où la combustion est la plus énergique, et par suite ou règne la plus haute température. Le gaz est souvent encore oxydant dans la partie inférieure des étalages. mais beaucoup moins que dans l'ouvrage, parce que la plus grande partie de son oxygène est déjà transformée en acide carbonique; la température y est aussi moins élevée que dans l'ouvrage, car la combustion est beaucoup moins active. Vers le milieu des étalages, le gaz ne renferme plus d'oxygène; l'acide carbonique, au contact du charbon incandescent, se change en oxyde de carbone, et comme cette transformation a lieu avec absorption de chaleur, la température s'abaisse rapidement dans cette région du fourneau. Au-dessus des étalages, le gaz est réduisant, puisqu'il ne se compose plus que d'azote et d'oxyde de carbone; et, comme la température est encore celle de la chaleur rouge, cet oxyde de carbone réagit, dans toute la partie inférieure de la cuve, sur l'oxyde de fer du minerai et le ramène à l'état de fer métallique. Mais la température n'est pas assez élevée pour que la séparation du fer et de la gangue puisse avoir lieu. La réduction du minerai et la calcination de la castine dégageant de l'acide carbonique, le gaz qui sort du gueulard doit renfermer une quantité notable de cet acide. Sa température s'est d'ailleurs beaucoup abaissée, car il a traversé les couches supérieures de combustible et de minerai récemment chargées, et il s'y est refroidi, non-seulement parce qu'elles lui ont enlevé de la chaleur pour élever leur température, mais encore parce qu'une grande partie de la chaleur est devenue latente, par suite de la vaporisation de l'eau qui mouillait le combustible et le minerai, ou qui était combinée avec l'oxyde de fer.

§ 818. Suivons maintenant la marche descendante du combustible et du minerai. Ces matières se dessèchent dans la partie supérieure de la cuve. Lorsqu'elles sont descendues de quelques mètres dans le fourneau, elles arrivent dans une région où la température est assez élevée pour que l'hydrate de sesquioxyde de fer perde son eau. Un peu plus bas, la réduction de l'oxyde de fer a lieu, et la castine commence à perdre son acide carbonique. La réduction de l'oxyde et la calcination de la castine s'achèvent dans la partie inférieure de la cuve et dans les étalages. Lorsque les charges parviennent au bas des étalages, là où règne une température beaucoup plus élevée, la chaux se combine avec la gangue du minerai et avec

les cendres du combustible brûlé, et forme les silicates multiples, qui fondent plus bas et constituent le laitier. Le fer métallique, se trouvant à une haute température au contact du charbon, dans une atmosphère très-peu oxydante, se combine avec une certaine quantité de corbone, et passe à l'état de fonte. Une petite quantité d'acide silicique se réduit également au contact du charbon et du fer, si la température est très-élevée, comme dans les fourneaux au coke, et son silicium se combine avec le métal. Les matières, ainsi préparées, pénètrent dans l'ouvrage avec ce qui reste de combustible. La combustion y est très-active, la fonte et les silicates atteignent une liquidité parfaite, et tombent, sous forme de gouttes, dans le creuset. Mais comme l'air est très-oxydant dans l'ouvrage, il faut que les matières y descendent rapidement, sans quoi une partie notable du fer s'oxyderait et se combinerait avec le laitier. Il est donc important que l'ouvrage soit très-rétréci, afin que les matières le traversent en peu de temps. La fonte et le laitier, qui arrivent pêle-mêle dans le creuset, se séparent suivant l'ordre des densités; la fonte occupe la partie inférieure *f* du creuset, le laitier se trouve au-dessus. Bientôt, la couche de laitier atteint le niveau supérieur *d* de la dame, et s'écoule par-dessus. On dirige cet écoulement du laitier sur le plan incliné *bd*, et on enlève le laitier avec des crochets, à mesure qu'il se solidifie sur le sol de l'usine. Le volume du laitier est au moins 5 ou 6 fois plus considérable que celui de la fonte, et ce n'est qu'au bout de 12 ou de 24 heures que le creuset est presque entièrement rempli de fonte. Il est essentiel d'ailleurs de maintenir une couche de laitier au-dessus de la fonte, pour empêcher celle-ci d'être oxydée par le vent des tuyères.

On procède alors à la coulée. Les ouvriers ont préparé avec du sable, sur le sol de l'usine, une série de petits canaux latéraux; ces canaux sont en communication avec un canal longitudinal, qui communique lui-même avec une ouverture ménagée dans la dame, et qu'on appelle *trou de coulée*. Le trou de coulée est pratiqué au bas du creuset, près de l'une des arêtes latérales de la dame. Pendant le fondage il est bouché par un tampon d'argile. Pour faire sortir la fonte du creuset, l'ouvrier débouche le trou de coulée avec un ringard, et la fonte liquide s'écoule dans tous les canaux. Lorsqu'elle commence à se solidifier, il projette dessus un peu de sable, pour rendre son refroidissement plus lent. Pendant la coulée, on arrête le vent des tuyères et l'on ne fait marcher la machine soufflante que lorsque le creuset est vidé, et que l'ouvrier a rebouché le trou de coulée. La fonte se trouve ainsi moulée, au sortir du haut fourneau, sous la forme de cylindres, ordinairement à section demi-circulaire,

et que l'on nomme *gueuses* ou *gueusets*, suivant qu'ils sont plus ou moins longs.

§ 819. On emploie souvent la fonte, immédiatement au sortir du haut fourneau, pour mouler de gros objets en fonte, tels que tuyaux pour la conduite des eaux, colonnes et bâtis de machines, etc. On fait alors couler la fonte dans des moules en sable, pratiqués dans des fosses qui sont creusées dans le sol de l'usine, à une petite distance du haut fourneau. Des petits conduits établissent la communication entre chacun de ces moules et le canal qui amène la fonte depuis le trou de coulée. On fait arriver successivement la fonte dans chacun des moules, et celle qui reste, après que tous les moules sont fournis, est coulée en gueuses. On appelle ce moulage avec la fonte sortant directement du haut fourneau, *moulage en première fusion*. Les fontes employées pour le moulage direct au sortir du haut fourneau sont en général des fontes grises, à grains fins, ne devant pas renfermer beaucoup de paillettes graphiteuses, qui rendraient la fonte poreuse.

On moule aussi en première fusion un grand nombre d'objets de fonte de plus petites dimensions, tels que marmites, plaques, grilles en fonte, etc., etc. On n'attend pas alors que le creuset soit entièrement rempli de fonte; on moule d'une manière continue, pendant toute la durée du fondage. La fonderie doit avoir, dans ce cas, une grande étendue, parce que les moules prennent beaucoup de place. Les ouvriers viennent puiser la fonte au trou de coulée avec des poches en tôle (fig. 489), revêtues intérieurement d'argile, et qui sont portées par deux hommes. Le trou de coulée est bouché par un tampon d'argile, maintenu à l'extrémité d'une tige de fer, de façon que l'on puisse le boucher et le déboucher facilement. Les ouvriers transportent rapidement la fonte liquide recueillie dans la poche, et la versent dans les moules.

Fig. 489.



Nous ne nous arrêterons pas à décrire les détails du moulage de la fonte et la confection des moules, cela nous entraînerait dans des descriptions trop longues. Un séjour de quelques heures dans une fonderie familiarisera facilement avec ces procédés, dont plusieurs sont très-ingénieux.

§ 820. Le fonte des fourneaux au charbon de bois est presque toujours propre au moulage, lorsque les minerais ne sont pas trop impurs; il n'en est pas de même de la fonte des fourneaux au coke. Dans ces derniers, on n'obtient des fontes de moulage qu'en diri-

geant le fondage d'une manière particulière, et en employant un coke qui ne soit pas trop pyriteux. Nous avons vu (§ 800) que l'on distinguait trois espèces de fonte : les fontes grises, les fontes truitées et les fontes blanches. Les fontes grises et les fontes truitées se prêtent seules au moulage. Les fontes blanches restent trop cassantes pour qu'on puisse en confectionner des objets usuels. Lorsqu'on veut obtenir de la fonte grise, il faut que la proportion du minerai reste au-dessous du maximum que le charbon peut porter, autrement le moindre dérangement qui surviendrait dans la marche du fourneau lui ferait donner de la fonte blanche.

La marche du haut fourneau se reconnaît à la flamme du gueulard, à celle de la tympe, à l'aspect de la tuyère, à celui de la fonte, à la régularité de la descente des charges, et principalement à la nature des laitiers. C'est en observant cette marche qu'on peut savoir s'il faut augmenter ou diminuer la proportion de minerai.

§ 821. Les dimensions relatives des diverses parties du haut fourneau exercent une grande influence sur sa marche. Or, plusieurs de ces parties, principalement l'ouvrage et les étalages, s'altèrent à la longue par suite de l'action corrosive des laitiers et de la haute température à laquelle elles sont soumises. La marche du fourneau peut alors être influencée d'une manière fâcheuse ; souvent on est obligé de modifier les proportions relatives du combustible et du minerai, de charger plus de charbon, et même à la fin d'arrêter et de *mettre hors*, parce que le fondage cesse d'être avantageux.

Au commencement de la campagne, l'ouvrage est étroit, et les matières y descendent lentement. Si le combustible arrive dans l'ouvrage en quantité suffisante, les matières séjournent assez longtemps dans la région de la plus haute température, pour que la fonte et le laitier acquièrent la fluidité nécessaire à une bonne séparation de ces matières dans le creuset. Mais, si les charbons sont facilement combustibles, comme les charbons de bois légers ; si, de plus, le vent est fort, il ne parviendra que peu de charbon dans l'ouvrage, la région oxydante s'élèvera très-haut dans les étalages, le fer réduit ne séjournera pas assez longtemps au contact du charbon pour se combiner avec la quantité de carbone qui doit le transformer en une fonte facilement fusible; une partie du fer s'oxydera en traversant le vent des tuyères, et passera dans les laitiers. On n'obtiendra donc dans le creuset qu'une fonte demi-affinée ne présentant pas la fluidité convenable, et le rendement du fourneau sera faible parce qu'une partie notable du fer se sera perdue dans les laitiers. Souvent même, des masses de fer non carburé, et par suite difficilement fusibles, s'attachent aux parois de l'ouvrage, im-

médiatement au-dessus des tuyères, s'y refroidissent par le vent, et obstruent l'ouvrage.

Si, au contraire, l'ouvrage est trop large et n'a pas assez de hautour; si, de plus le charbon est difficilement combustible, ou le vent trop faible, la combustion sera très-active dans l'ouvrage, immédiatement au-dessus des tuyères, mais la température sera trop peu élevée dans les étalages. Les matières ne seront pas suffisamment préparées à leur arrivée dans l'ouvrage, et n'auront pas le temps d'atteindre la température convenable; les laitiers resteront pâteux et un engorgement du fourneau sera à craindre.

Un inconvénient de la même nature se présente quand on fond des minerais en roches compactes, imperméables aux gaz, ou des scories de forge. L'oxyde de fer ne se réduit que très-difficilement par le gaz oxyde de carbone, dans les régions supérieures du fourneau, parce que le gaz réducteur ne peut pas pénétrer à l'intérieur des petites masses de minerai. La réduction n'a lieu que par le charbon et dans l'ouvrage lui-même, lorsque les matières fondues coulent sur le combustible. Les matières ne séjournent plus assez longtemps au contact du charbon, pour que la réduction s'achève et que la séparation de la fonte puisse avoir lieu complétement. On dit alors que le minerai est difficile à fondre, qu'il est *réfractaire;* mais il serait plus exact de dire qu'il est difficile à réduire. On diminue notablement cet inconvénient, pour les minerais en roches compactes, en les soumettant à un grillage préliminaire qui les désagrége et les rend poreux.

En général, on est obligé de terminer la campagne d'un haut fourneau lorsque l'ouvrage s'est trop élargi par l'action corrosive des laitiers. Pour obtenir un fondage convenable, on serait obligé d'augmenter de beaucoup la proportion du combustible, il est alors plus avantageux d'arrêter, et de réparer le haut fourneau. Un fourneau bien construit doit marcher au moins pendant 2 ans. La campagne de certains hauts fourneaux, établis dans des conditions favorables, se prolonge quelquefois pendant 4, 5 et 6 ans. Lorsque le fourneau a été mis hors de service, on le laisse se vider complétement, et après qu'il s'est refroidi, on démolit l'ouvrage, les étalages et la chemise intérieure de la cuve. Le massif reste intact; il exige rarement des réparations. On reconstruit à neuf les parties démolies, et on dispose l'appareil pour une nouvelle campagne.

§ 822. L'air froid lancé dans le haut fourneau absorbe une portion notable de la chaleur développée par la combustion dans l'ouvrage, pour s'élever jusqu'à la température qui y règne. Cette absorption de chaleur est moindre, et par suite, toutes choses égales d'ailleurs,

la température s'élève plus haut dans l'ouvrage, si au lieu de faire arriver de l'air froid, on lance un poids égal d'air préalablement échauffé à 200 ou 300°. Les matières qui fondent difficilement et n'acquièrent pas la fluidité convenable quand le fourneau marche à l'air froid, fondent d'une manière complète lorsqu'il est alimenté par de l'air chauffé. Les charbons, d'une combustion difficile, brûlent plus facilement, parce que la combustibilité du charbon est d'autant plus grande que sa température est plus élevée. On peut donc, avec l'air chaud, fondre des matières plus réfractaires, et employer des combustibles denses, qui brûleraient difficilement dans un fourneau à l'air froid.

Lorsqu'on fait marcher un fourneau à l'air chaud, avec le minerai et le combustible qui donnaient un bon résultat dans le fondage à l'air froid, on peut, tout en diminuant notablement la proportion de combustible, obtenir une marche convenable; mais il est important de remarquer que la substitution de l'air chauffé à l'air froid modifie notablement les réactions qui se passent dans les diverses parties de l'appareil. Le charbon se trouve en plus petite quantité, et, de plus, sa combustion est plus facile. La quantité d'air introduite étant proportionnelle au charbon brûlé, le poids du gaz qui traverse le fourneau pendant le roulement à l'air chaud est moindre par rapport au poids des minerais; or, comme la température de l'ouvrage est supposée la même dans les deux cas, il y aura, dans toute la partie moyenne et supérieure du fourneau, moins de chaleur dans la marche à l'air chaud que dans celle à l'air froid. Le charbon étant plus combustible, l'espace du maximum de température deviendra plus restreint. Ces deux causes déterminent des modifications importantes dans la nature des réactions chimiques qui se produisent dans les diverses parties de l'appareil, surtout devant les tuyères, et elles peuvent exercer une influence notable sur la qualité de la fonte.

L'économie de combustible réalisée dans le haut fourneau par l'emploi de l'air chaud, perdrait beaucoup de son importance s'il fallait brûler du charbon pour chauffer cet air. Aussi y utilise-t-on la chaleur que peuvent développer les gaz combustibles qui se dégagent du gueulard, et qui a été perdue pendant longtemps dans les usines. A cet effet, on construit, au-dessus du gueulard ou immédiatement à côté, un four surmonté d'une cheminée d'appel, et dans lequel circulent, sur un très-long développement, des tuyaux en fonte traversés par l'air des machines soufflantes. La flamme du gueulard se répand dans ce four, et si les tuyaux de circulation de l'air sont convenablement disposés, et s'ils ont un développement suffisant, l'air peut y acquérir une température de 250 à 300°.

Dans la plupart des usines où l'on a remplacé l'air froid par l'air chauffé, on a eu une économie notable de combustible; mais on a rencontré en même temps des difficultés inattendues, qui ont fini par faire renoncer à cette nouvelle application. La conduite des fourneaux devenait plus difficile, et la qualité de la fonte était inférieure et irrégulière. Il ne reste plus aujourd'hui qu'un très-petit nombre d'usines où l'on persiste encore dans l'emploi de l'air chauffé.

§ 823. Les gaz combustibles qui s'échappent du haut fourneau sont susceptibles de donner, en brûlant, une quantité de chaleur plus grande que celle qui s'est développée dans le haut fourneau lui-même, on n'a donc pas encore utilisé, dans cet appareil, la moitié de la chaleur que le combustible est susceptible de donner.

En effet, l'expérience a montré que 1 litre de vapeur de carbone produit, par sa combustion complète, 2 litres d'acide carbonique et dégage 7858 unités de chaleur, c'est-à-dire, une quantité de chaleur capable d'élever de 1° la température de 7858 fois son poids d'eau. 2 litres d'oxyde de carbone, renfermant 1 litre de vapeur de carbone, consomment 1 litre d'oxygène et donnent, en brûlant, 2 volumes d'acide carbonique et 6260 unités de chaleur. La quantité de chaleur, dégagée par la transformation de 1 litre de vapeur de carbone en 2 litres d'oxyde de carbone, n'est donc que de 1598 unités, ou les 0,234 de la quantité totale de chaleur que la même quantité de carbone dégage en brûlant d'une manière complète et en se changeant en acide carbonique. Il est facile de conclure de là que l'acide carbonique, en se transformant en oxyde de carbone, absorbe une quantité considérable de chaleur, et on explique par cette cause le refroidissement qui a lieu dans le haut fourneau, au-dessus de l'ouvrage. En effet, $\frac{1}{2}$ litre de vapeur de carbone donne, en brûlant d'une manière complète, 1 litre d'acide carbonique et dégage 3929 unités de chaleur, 1 litre d'acide carbonique se combine avec $\frac{1}{2}$ litre de vapeur de carbone et donne 2 litres d'oxyde de carbone qui, par leur combustion complète et leur transformation en 2 litres d'acide carbonique, dégagent 6260 unités de chaleur. Ainsi, dans ces combustions successives, 1 litre de vapeur de carbone a donné une somme totale de chaleur dégagée égale à $3929+6260=10180$. Le même litre de vapeur de carbone, en brûlant immédiatement d'une manière complète et se transformant en acide carbonique, dégagerait 7858 unités de chaleur. La conversion de 1 litre d'acide carbonique en 2 litres d'oxyde de carbone absorbe donc une quantité de chaleur représentée par $10189-7858=2331$ unités, qui se dégagent de nouveau quand l'oxyde de carbone brûle pour se transformer en acide carbonique.

La chaleur dégagée par $\frac{1}{2}$ litre de vapeur de carbone en brûlant dans l'ouvrage et en se transformant en acide carbonique, est représentée par 3929 unités. Dans les étalages, l'acide carbonique formé se combine avec $\frac{1}{2}$ litre de vapeur de carbone, et fait passer 2331 unités à l'état latent. Si nous négligeons les effets calorifiques très-faibles qui se produisent pendant la réduction des minerais par les gaz combustibles, il n'y a plus d'autre production de chaleur dans le haut fourneau. Les gaz combustibles viennent donc brûler en pure perte au sortir du gueulard, en dégageant 6260 unités de chaleur, c'est-à-dire, une quantité de chaleur presque double de celle qui a été utilisée dans le haut fourneau lui-même.

On a cherché, dans ces derniers temps, à utiliser cette énorme perte de chaleur. Nous avons dit qu'on en avait tiré parti pour chauffer l'air qui devait être lancé dans le haut fourneau; on s'en est servi également pour faire subir au minerai un grillage préliminaire; on l'utilise maintenant pour chauffer les chaudières des machines à vapeur qui font marcher les machines soufflantes; les gaz du gueulard développent, en brûlant, une quantité de chaleur suffisante pour donner la force motrice nécessaire. On a été plus loin dans quelques usines : on a puisé les gaz du haut fourneau à quelques mètres au-dessous du gueulard, et on les a amenés par des tuyaux dans des fours à réverbère, où on les brûlait avec une quantité d'air convenable. On obtenait ainsi dans ces fours une température assez élevée pour y exécuter un grand nombre d'opérations métallurgiques, notamment la transformation de la fonte en fer ductile.

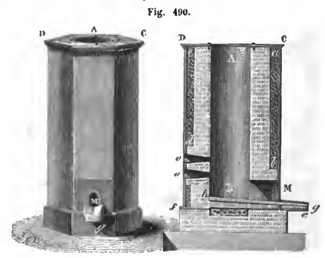
§ 824. Une grande partie des fontes de moulage est employée dans d'autres usines que celles où la fonte a été obtenue. Ces fonderies sont ordinairement établies dans les grandes villes ou dans leurs environs, de manière à pouvoir couler rapidement les objets commandés. Souvent aussi, on a à executer de très-fortes pièces en fonte qui exigent plus de fonte qu'on ne peut en accumuler dans le creuset d'un seul haut fourneau ou qui exigent des fontes très-homogènes, comme les cylindres des machines à vapeur. Dans ces divers cas, on fait des moulages *en seconde fusion*. Pour les objets très-petits, comme pour les bijoux en fer de Berlin, on se contente de refondre la fonte dans de grands creusets de terre, chauffés dans des feux de forge ou des fourneaux à vent; pour les objets plus gros on se sert de petits fourneaux à cuve appelés *cubilots*, ou de fourneaux à réverbère.

Le cubilot consiste en une cuve A en briques réfractaires (fig. 490),

de 3 à 4 mètres de hauteur, maintenue extérieurement par des plaques en fonte. La maçonnerie réfractaire ne s'étend pas jusqu'au revêtement en fonte; elle en reste séparée par une couche de sable ou de scories de forge concassées. Le fourneau est établi sur une maçonnerie, couverte d'une grande plaque de fonte *ef*, qui sert de base à la cuve du fourneau et à son revêtement en fonte. La base supérieure du fourneau est aussi recouverte par une plaque de fonte DC, qui maintient le revêtement latéral. Cette plaque supérieure est percée d'un trou correspondant au gueulard. Deux ou trois assises de briques réfractaires sont disposées sur la plaque de fonte *ef*, et l'on tasse par-dessus de l'argile, de façon à former un plan *hg*, légèrement incliné vers le canal de coulée *g*. C'est ce plan incliné qui fait l'office de fond de creuset pour la fonte liquide.

Le cubilot est alimenté par une machine soufflante qui lance l'air par deux tuyères. Ces tuyères sont quelquefois disposées l'une au-dessus de l'autre, comme dans le fourneau représenté par la figure 490 : d'autres fois, elles sont placées à peu près en face l'une de l'autre et dans un même plan horizontal.

Fig. 490.



On jette d'abord, au fond de la cuve, du charbon de bois allumé, puis on la remplit de coke et on donne le vent. Lorsque la combustion est très-active, on charge le combustible et la fonte, par couches alternatives. Le métal fondu se rassemble au bas de la cuve. Il faut que le fondage ait lieu aussi rapidement que possible, afin que la fonte ne puisse pas s'altérer en passant devant la tuyère. Lorsque le cubilot renferme la quantité convenable de fonte liquide,

on procède à la coulée. Si l'on moule des objets de grande dimension, les moules sont établis dans des fosses voisines du cubilot, et on y fait arriver la fonte au moyen de rigoles communiquant au trou de coulée. Quelquefois, on est obligé de se servir de trois ou quatre cubilots disposés les uns à côté des autres, pour avoir la quantité de fonte nécessaire au moulage des très-grosses pièces. Quand on moule des objets de petite dimension, on recueille la fonte dans les poches de la figure 489, et on la transporte aux moules qui sont disposés dans les diverses parties de l'atelier.

Les fourneaux à réverbère permettent de fondre à la fois une plus grande quantité de fonte que les cubilots, ils consomment moins de combustible, et donnent des fontes plus résistantes; on les préfère donc souvent pour la confection des très-grosses pièces. Mais la fonte y subit plus d'altération que dans les cubilots, parce qu'elle est soumise à un air plus oxydant, qui lui fait perdre une partie de son carbone. Il est essentiel que l'air ne puisse pénétrer dans ces fours qu'en traversant la grille, afin qu'il soit le moins oxydant possible. Enfin, il faut que la fusion ait lieu en très-peu de temps, et, par conséquent, que la combustion soit très-active. Le chargement de la fonte est fait ordinairement dans le four à réverbère froid.

§ 825. Souvent, on fabrique des objets en fonte, qui doivent présenter une grande dureté à leur surface; tels sont certains cylindres employés au laminage. On exécute alors ce qu'on appelle un *moulage en coquille* avec de la fonte de seconde fusion. On se sert d'un moule en fonte à paroi épaisse, dans lequel on fait arriver la fonte ordinairement par la partie inférieure du moule. Le métal, brusquement refroidi par le contact du moule épais et bon conducteur de la chaleur, passe à l'état de fonte blanche dans le voisinage des parois du moule et sa surface devient très-dure. L'intérieur du cylindre reste à l'état de fonte grise, et conserve la malléabilité convenable pour que le cylindre ne soit pas cassant.

Toutes les fontes ne se prêtent pas au moulage en seconde fusion; il faut qu'elles soient riches en carbone, afin qu'elles puissent en perdre une petite quantité, sans devenir trop difficilement fusibles.

Conversion de la fonte de fer en fer ductile.

§ 826. Pour transformer la fonte de fer en fer ductile, il faut lui enlever le carbone et le silicium combinés. A cet effet, on la soumet à une action oxydante, qui change le carbone en acide carbonique et le silicium en acide silicique. Ce dernier acide se combine

avec des bases, principalement avec l'oxyde de fer, et forme des silicates fusibles qui se séparent à l'état de scories. La fonte renferme aussi quelquefois de petites quantités de soufre et de phosphore qu'il faut également séparer pendant l'affinage, car elles altèrent considérablement les qualités du fer en barres, et peuvent même le rendre complétement impropre à l'usage. Cette séparation présente de très-grandes difficultés, et occasionne des déchets considérables; aussi cherche-t-on, autant que possible, à éviter la présence de ces deux métalloïdes dans la fonte de fer. Si le soufre existe dans les minerais, on les en débarrasse presque complétement par un grillage préalable. Mais s'il est fourni par le combustible, comme cela arrive lorsque l'on emploie des cokes provenant de houilles souillées de pyrites, il faut charger beaucoup de castine dans le haut fourneau, afin que les laitiers, qui deviennent ainsi très-basiques, puissent retenir le soufre à l'état de sulfure de calcium. Les fontes qui renferment une portion notable de soufre ou de phosphore, ne donnent jamais que de mauvais fers.

Lorsqu'un haut fourneau ne produit que de la fonte destinée à l'affinage, on conduit ordinairement le fondage de manière à obtenir une fonte blanche, renfermant peu de carbone. A cet effet, on charge beaucoup de minerai, et on force le vent de manière à déterminer une descente rapide des charges; mais on ne peut faire cela qu'avec des minerais et un combustible très-pur, sans quoi on obtiendrait des fontes impures, qui ne donneraient que du fer de mauvaise qualité.

Si l'on maintient de la fonte à une haute température, au contact de l'air, la surface se couvre d'oxyde de fer. Cet acide réagit sur les couches intérieures de fonte; le carbone de la fonte réduit l'oxyde de fer, et se dégage à l'état d'oxyde de carbone; le silicium opère une réduction semblable et produit de l'acide silicique, qui se combine avec une portion de l'oxyde de fer non décomposé, pour former un silicate de fer fusible. La composition de ce silicate est variable, suivant la proportion d'oxyde de fer qui s'est formé. Mais, en général, elle tend vers la formule $3FeO.SiO^3$. Si l'on chauffe, en effet, au contact de la fonte, un silicate plus basique, tel que $6FeO.SiO^3$, une portion de l'oxyde de fer est réduit par le carbone de la fonte, et le silicate tend à prendre la composition $3FeO.SiO^3$. La fonte de fer réagit même sur ce dernier silicate, mais plus difficilement et à une plus haute température; de sorte que les silicates qui tendent à se former ne s'éloignent pas beaucoup de la formule $3FeO.SiO^3$. C'est sur cette réaction qu'est fondée la conversion de la fonte en fer ductile. La silice des scories n'est pas seule-

ment fournie par le silicium de la fonte, ou par les grains de sable adhérents à sa surface et qui proviennent des moules dans lesquels on l'a coulée; une grande partie est souvent fournie par les cendres du combustible au milieu duquel l'affinage a lieu.

On emploie deux procédés très-différents pour l'affinage de la fonte :

1° L'affinage au charbon de bois, dit *affinage au petit foyer;*

2° L'affinage à la houille, appelé *affinage par la méthode anglaise.*

Affinage de la fonte au petit foyer.

§ 827. Cet affinage a lieu dans un petit foyer quadrangulaire U (fig. 491 et 492), formé par des plaques en fer recouvertes d'argile. La profondeur de ce foyer est de $0^m,25$; sa largeur de $0^m,60$ à $0^m,70$. Le vent est apporté par une tuyère *t*, qui pénètre dans le foyer d'environ 1 décimètre, et plonge de façon que son axe coupe la face opposée du creuset sur son arête inférieure. La tuyère en cuivre, ou en argile cuite, est représentée par la figure 493. Elle reçoit en général les buses des deux soufflets de bois S, S' (fig. 491 et 492), mus par une roue hydraulique. Ces soufflets sont disposés de manière que le vent soit continu; pendant que la caisse mobile de l'un d'eux descend et lance son air dans le foyer, la caisse du second s'élève et aspire l'air extérieur. On règle la quantité d'air en faisant arriver plus ou moins d'eau sur la roue hydraulique. La soufflerie que nous avons représentée est très-imparfaite; elle est remplacée dans nos forges modernes par des machines à cylindre, à double effet, analogues à celle de la figure 487, et dont on règle le vent en manœuvrant un registre disposé sur le tuyau qui amène l'air.

Au-devant du foyer, se trouve une plaque de fonte *aba'b'*, placée à la hauteur de l'ouverture supérieure du foyer, et légèrement inclinée. On a ménagé, à la partie inférieure du creuset, un trou de coulée, qui débouche au bas du creuset, et par lequel on fait écouler les scories. Le foyer est recouvert d'une hotte C, munie d'une cheminée qui enlève les gaz provenant de la combustion. Des plaques de tôle P sont attachées à la hotte, et préservent les ouvriers de la radiation calorifique pendant le travail.

Le foyer contient les charbons allumés provenant d'une opération précédente; on achève de le remplir avec des charbons frais et l'on donne le vent. La fonte, soumise à l'affinage, est tantôt sous la forme de fortes gueuses, de plusieurs mètres de longueur, tantôt sous la forme de gueusets, ou de plaques coulées. Dans le premier cas, on place la gueuse sur des rouleaux, et l'on avance son extré-

mité de quelques décimètres au-dessus du creuset et au milieu du combustible. Dans le second cas, on place, immédiatement au-des-

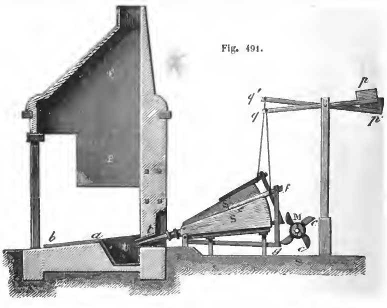


Fig. 491.

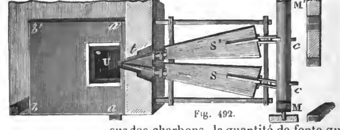


Fig. 492.

Fig. 493.

sus des charbons, la quantité de fonte qui doit être affinée dans une opération, quantité qui varie de 100 à 150 kilogrammes. La fonte entre en fusion, et tombe au fond du creuset, sous la forme de gouttelettes, à travers le vent de la tuyère. Cette période de fusion dure de 3 heures à 3 ½ heures. Les ouvriers profitent de la haute température, qui se développe par la combustion des charbons placés au-dessus de la fonte, pour forger en barres le fer affiné, provenant de l'opération précédente, ainsi que nous le dirons tout à l'heure. Les gouttes de fonte, en traversant le vent de la tuyère, s'oxydent à

leur surface ; il se forme un silicate de fer très-basique, qui réagit sur le carbone de la fonte. Lorsque celle ci s'est réunie au fond du creuset, elle a perdu une grande partie de son carbone, et elle est devenue beaucoup moins fusible. De temps en temps, on fait couler les scories, en débouchant le trou de coulée; mais on en laisse toujours une quantité suffisante pour continuer l'action décarburante. Souvent, l'ouvrier laisse souffler le vent de la tuyère, immédiatement sur la fonte, pour en activer l'oxydation.

Lorsque la masse de fer, en partie affinée, a pris de la consistance, l'ouvrier la soulève avec son ringard et la ramène au-dessus du combustible, qu'il tasse au fond du foyer. Le vent souffle alors au-dessous de la masse, qui se trouve ainsi soumise à une action oxydante énergique. Cette opération s'appelle *avaler la loupe*. On ajoute du charbon frais, et on augmente la force du vent, de manière à fondre le métal une seconde fois. Après cette seconde fusion l'affinage est très-avancé; le fer forme des masses spongieuses que l'ouvrier rassemble, et soude ensemble en une seule masse. Quelquefois il rapproche de la tuyère les fragments dont l'affinage lui paraît imparfait. Lorsque l'affinage est terminé, que le fer *a pris nature*, on fait écouler complétement les scories, on retire la masse de fer, on la bat sur toutes ses faces avec les ringards, et on la porte sous le marteau.

On nettoie alors le creuset. On laisse une partie des dernières scories dans le foyer ; on fait écouler le reste, mais on le conserve, en général, pour l'employer dans l'opération suivante pendant la fusion de la fonte. On ajoute également les battitures de fer qui se détachent pendant le forgeage de la loupe. Lorsque la plaque de fonte, qui forme le fond du creuset, est trop chaude, on la refroidit au moyen d'une certaine quantité d'eau, qu'on fait couler dessous, à l'aide d'un petit canal qui débouche à l'extérieur. On dispose ensuite le foyer pour une nouvelle opération.

§ 828. Le travail, que l'on fait subir à la loupe, au sortir du foyer, consiste à la placer sur une enclume, où elle reçoit, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, les coups redoublés d'un marteau pesant (fig. 494). L'enclume E est presque toujours en fonte ; mais le marteau est souvent en fer ductile, et porte alors une panne d'acier. La tête P du marteau pèse de 300 à 600 kilogr.; elle est montée sur un manche en bois *oa*, consolidé par des cercles en fer. Le manche est maintenu dans un anneau en fonte, pourvu de deux tourillons *o*, qui forment un axe de rotation, et reposent sur des paliers ou *crapaudines* en fonte, fixés dans des colonnes verticales. Pour donner à l'enclume une position très-solide, on la place sur un

gros billot de bois, appuyé lui-même sur un pilotis enfoncé dans le sol de l'usine. On dispose sur le billot une pièce de fonte, dans la-

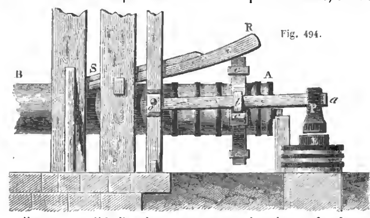


Fig. 494.

quelle on consolide l'enclume, au moyen de coins en fer. Le marteau est soulevé de côté par des cames *c*, *c*, montées sur un arbre de couche AB qui reçoit un mouvement de rotation d'une roue hydraulique. Le marteau, lancé en l'air par la came qui le soulève en *b*, vient frapper contre une pièce de bois SR, appelée *rabat*, qui l'empêche de s'élever trop haut. Ce rabat, en vertu de son élasticité, lui imprime un mouvement descendant rapide, qui l'empêche de rencontrer la came suivante avant d'avoir frappé sur l'enclume. La *volée* du marteau, ou son plus grand écartement de l'enclume, varie de 0m,60 à 0,70. Le marteau que nous venons de décrire, porte le nom de *marteau à soulèvement*.

§ 829. Pour porter la loupe incandescente sur l'enclume, les ouvriers se servent de fortes pinces en fer; pendant cette opération, le marteau est maintenu en l'air au moyen d'une cale. Dès qu'elle est terminée, on enlève la cale, et on met en mouvement la roue hydraulique, de manière à ne faire donner dans les premiers temps qu'un petit nombre de coups au marteau; on accélère ensuite le mouvement. Les scories très-fluides, interposées dans le métal spongieux, sont exprimées par la compression et s'écoulent; les parties métalliques se soudent les unes aux autres. Les ouvriers tournent la loupe sur ses diverses faces, afin de la faire battre successivement dans les différents sens. Ils lui donnent ainsi la forme d'un prisme allongé, à base carrée, qu'ils divisent ensuite en 4 ou 5 morceaux, ou *lopins*, au moyen d'une espèce de couteau en fer, dont le dos est exposé aux coups de marteau. Lorsque le foyer a été disposé pour une nouvelle opération, les lopins y sont replacés;

on les recouvre de charbon, et lorsqu'ils ont atteint la température convenable, on les forge, l'un après l'autre, pour les mettre en barres.

§ 830. On se sert quelquefois à cet effet du marteau à soulèvement, mais, le plus souvent, d'un marteau plus petit, appelé *mar-*

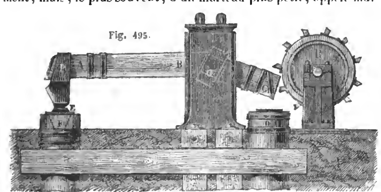


Fig. 495.

teau à bascule ou *martinet.* Ce marteau, qui est représenté (fig. 495), donne un plus grand nombre de coups, et reçoit une volée beaucoup moindre. Il est mis en mouvement, par sa queue, au moyen de cames montées sur l'arbre R de la roue hydraulique. Son axe de rotation O est placé au $\frac{1}{3}$ de la longueur du manche, comptée à partir de la queue C. Les cames appuient de haut en bas sur la queue du marteau, et produisent ainsi son soulèvement. Elles sont beaucoup plus nombreuses autour de la circonférence de l'arbre de couche, que les cames du marteau à soulèvement. Afin que le marteau retombe rapidement, après que la came a passé, on fait butter la queue du marteau contre une pièce de fer, fixée sur un pièce de bois D, qui la repousse vivement, et permet au marteau de retomber sur l'enclume avant qu'il soit soulevé par la came suivante.

L'affinage au petit foyer donne de 72 à 76 de fer ductile, pour 100 parties de fonte. Le fer est toujours de très-bonne qualité, lorsque la fonte n'est pas très-impure, parce que le métal a été forgé et corroyé dans tous les sens. On parvient même à obtenir de bons fers avec des fontes de qualité très-médiocre; mais le déchet est alors plus considérable.

§ 831. On a aussi employé l'air chaud pour l'affinage de la fonte au petit foyer. A cet effet, l'air, avant d'arriver à la tuyère, traversait une série de tuyaux disposés sous forme de serpentin au-dessus du foyer et dans la cheminée qui le surmonte. On avait reconnu qu'il n'était utile de donner l'air chaud que pendant la première période du travail, c'est-à-dire pendant la fusion de la fonte, parce

qu'elle avait lieu alors d'une manière plus rapide ; et de lancer de l'air froid pendant la seconde période du travail, où l'oxydation doit être plus énergique. Mais l'emploi de l'air chaud pendant l'affinage a été abandonné aujourd'hui dans la plupart des usines qui l'avaient d'abord adopté, parce que le travail était plus irrégulier qu'avec l'air froid.

On a vainement tenté de substituer le coke au charbon de bois dans l'affinage au petit foyer ; le fer était toujours de qualité inférieure.

Affinage à la houille, ou par la méthode anglaise.

§ 832. Dans toutes les contrées où le bois est rare, et où le combustible minéral revient au contraire à un prix peu élevé, on pratique un procédé d'affinage très-différent de celui que nous venons de décrire, et qui a reçu le nom d'*affinage par la méthode anglaise*, parce que c'est en Angleterre qu'il a pris naissance. Ce procédé consiste ordinairement en deux opérations consécutives, qui s'exécutent dans des foyers différents.

Dans la première opération, on fond la fonte dans une espèce de creuset d'affinerie, au contact du charbon et sous le vent de la tuyère ; le métal fondu coule dans une large rigole ou il prend la forme de plaque. La fonte a perdu, dans cette fusion sous la tuyère, une partie de son carbone et la presque totalité de son silicium : elle forme un métal blanc, très-aigre et cassant, plus ou moins boursouflé, auquel on donne le nom de *fine-metal*. Le foyer dans lequel s'exécute cette fusion s'appelle *feu de finerie*.

On achève l'affinage du fine-metal, en l'exposant, à la fois, dans un four à réverbère, à une très-haute température, et à un courant d'air oxydant. Le carbone de la fonte se brûle à l'état d'acide carbonique, en même temps que le fer s'oxyde à la surface, et donne de l'oxyde magnétique. Cet oxyde se combine en partie avec l'acide silicique produit par le silicium qui reste dans le fine-metal, et il se forme une espèce de scorie qui recouvre les petits fragments de métal provenant de la désagrégation opérée par la chaleur. L'oxyde de fer de la scorie réagit sur le carbone qui reste encore en combinaison ; de l'oxyde de carbone se dégage et brûle sous la forme de petites flammèches bleues. Quelquefois, on ajoute des scories riches en oxyde de fer, qui hâtent cette combustion. Lorsque l'ouvrier juge que l'affinage est achevé, il réunit, sous forme de boules, les fragments de fer métallique disséminés sur la sole du fourneau à réverbère ; il enlève ces boules l'une après l'autre, les porte sous le marteau cingleur, et les façonne en barres. Cette seconde opéra-

tion achève l'affinage ; elle porte le nom de *puddlage*, et le fer qui en provient est appelé *fer puddlé*.

Le finage de la fonte correspond, dans la méthode anglaise, à la première fusion que subit la fonte sous le vent de la tuyère dans l'affinage au petit foyer. Le fine-metal présente à peu près la même composition que le métal fondu qui se réunit au fond du petit foyer après la première fusion.

§ 833. Le feu de finerie se compose d'un creuset rectangulaire A (fig. 496 et 497), formé avec des caisses en fonte U, dans les-

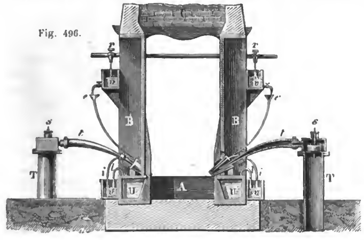


Fig. 496.

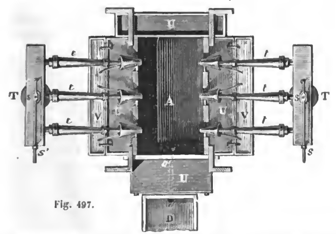


Fig. 497.

quelles on fait circuler continuellement un courant d'eau froide

pour en empêcher la fusion. Le fond du creuset est formé par du sable. Le vent est fourni par six tuyères *t*, *t*, disposées sur les deux faces. Ces tuyères sont en fonte de fer, à double enveloppe, et semblables aux tuyères (fig. 486) qui sont employées pour les hauts fourneaux. De l'eau froide circule continuellement dans les tuyères pour empêcher qu'elles ne fondent par la haute température qui se développe dans le foyer. Cette eau est fournie par des caisses *v*, entretenues par les robinets *r*. Une machine soufflante à cylindre, mue par une machine à vapeur, fournit le vent à toutes les tuyères. Le vent, lancé par la machine, se rend d'abord dans un réservoir cylindrique T, d'où il se distribue dans les tuyaux *t*, munis de buses adaptées dans les tuyères. Le réservoir T porte un régulateur *s*, à l'aide duquel on règle la quantité d'air lancé dans le foyer. Les tuyères sont inclinées de manière que leurs axes rencontrent les faces verticales opposées du creuset, à une petite distance de leur arête inférieure. Le foyer est recouvert d'une cheminée C, qui enlève hors de l'usine les gaz provenant de la combustion. Cette cheminée est supportée sur un bâtis en fonte B, qui présente plusieurs ouvertures, afin de permettre aux ouvriers de travailler facilement dans le creuset. La paroi antérieure du foyer est percée, à la hauteur de la sole d'un trou de coulée *oo'*, par lequel on fait sortir le métal fondu, qui coule, avec les scories, dans une longue rigole en fonte D, où il se fige sous forme de plaque.

§ 834. L'opération dans le feu de finerie est continue. Après l'écoulement du métal de l'opération précédente, les ouvriers nettoient le creuset, enlèvent complétement les scories qui restent adhérentes aux parois, font retomber dans le foyer le charbon incandescent, le recouvrent de la quantité convenable de coke, et amoncèlent, au-dessus, les gueusets de fonte, qui ont environ 1 mètre de longueur et pèsent de 45 à 55 kilogrammes. Ces gueusets sont disposés d'une manière symétrique sur toute la surface du foyer, on en charge ordinairement de 1000 à 1200 kilogrammes. Quelquefois, on ne charge la fonte que successivement. Quand le chargement est fait, on donne le vent, d'abord faiblement, puis plus fort ; la fonte entre en fusion, elle coule sous forme de gouttes à travers le vent des tuyères ; une partie du fer s'oxyde et forme une scorie avec les cendres du combustible et l'acide silicique provenant de l'oxydation du silicium de la fonte. Cette scorie, très-riche en oxyde de fer, exerce une action décarburante sur la fonte qu'elle recouvre. Lorsque la fonte est entièrement descendue dans le creuset, on laisse agir pendant quelque temps encore le vent des tuyères à la surface du bain liquide. L'ouvrier juge, à l'aspect du

métal et à sa consistance, si le finage est suffisamment avancé. Il débouche alors le trou de coulée; le métal coule dans la large rigole D, où il s'étend sous forme de nappe; et les scories coulent par-dessus. Lorsque le creuset est vidé, on jette de l'eau sur la matière, pour refroidir brusquement le fine-metal, qui devient ainsi très-cassant. Lorsque le métal retient encore du soufre, il dégage au contact de l'eau une odeur très-prononcée d'hydrogène sulfuré. On détache les scories, puis on casse le fine-metal à coups de marteau. Le fine-metal présente, dans sa cassure, une couleur d'un gris blanc; les couches supérieures sont remplies de boursouflures; les couches inférieures sont compactes. Pendant cette opération, la fonte a perdu presque complétement son silicium, et une partie seulement de son carbone.

On peut juger par les analyses suivantes du changement chimique que la fonte subit dans le finage :

Une fonte de fer qui présentait la composition suivante :

Carbone	3,0
Silicium	4,5
Phosphore	0,2
Fer	92,3
	100,0

a donné un fine-metal qui était composé de

Carbone	1,7
Silicium	0,5
Fer	97,8
	100,0

La fonte éprouve, dans les feux de finerie, un déchet d'environ 10 pour 100. La consommation de coke est d'environ 0$^{m.cub.}$,6, pour 1000 kilogr. de fine-metal obtenu.

§ 835. Le four à puddler est un fourneau à réverbère, dont la figure 499 représente une coupe horizontale, et la figure 498 une coupe verticale. La figure 500 montre une vue perspective de ce fourneau. La sole du fourneau est sensiblement horizontale; elle présente à l'arrière, en B, une dépression qui conduit à une ouverture *o*, par laquelle on peut faire écouler les scories; elle reste fermée pendant le travail. La sole est séparée de la grille F par un pont de 0^m,25 de hauteur. Le tirage est déterminé par une cheminée en briques C, de 10 à 15 mètres de hauteur, munie d'un registre R que l'ouvrier peut manœuvrer du sol de l'usine au

moyen d'une chaîne. Les murs du four à réverbère sont construit en simple maçonnerie de briques réfractaires; mais ils sont recouverts, sur tout leur contour, de plaques de fonte, maintenues par des tirants en fer. Le fourneau est percé de plusieurs portes. Les portes F et G communiquent

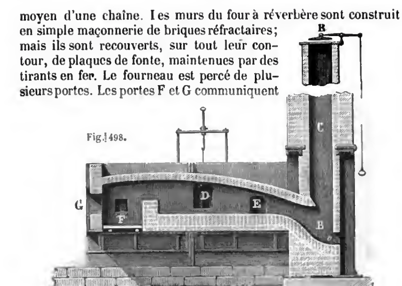


Fig. 498.

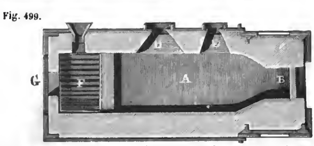


Fig. 499.

avec la grille et servent au chargement du combustible; elles sont fermées par des registres. Les portes D et E communiquent avec la sole. La porte D sert principalement au travail pendant l'affinage; elle est fermée par un registre. La porte E reste fermée pendant le travail; elle ne sert que pour le nettoyage de la sole, et pour le chargement du métal à affiner. La sole est souvent formée par une simple plaque de fonte, sous laquelle l'air circule librement; cela suffit pour qu'elle n'atteigne pas la température de sa fusion. D'autres fois, on la recouvre d'une couche de sable; enfin, dans quelques usines, la sole est formée par des briques réfractaires, recouvertes d'un lit de scories que l'on a chauffées assez fortement pour leur faire subir un commencement de fusion.

La grille d'un fourneau à puddler ordinaire est carrée; elle a 1^{m},40

de côté. La sole a de $1^m,80$ à 2^m de long; $1^m,40$ de large dans sa plus grande largeur vers la grille, et $0^m,5$ auprès de la cheminée.

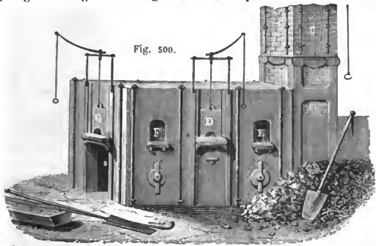


Fig. 500.

§ 836. Le puddlage du fine-metal se fait de la manière suivante. Le four étant chauffé au rouge blanc, on y introduit de 200 à 250 kilogr. de métal que l'on répand sur la sole; on y ajoute environ 50 kilogr. de scories riches ou de battitures de fer; on ferme hermétiquement les portes, et l'on ouvre complétement le registre de la cheminée. Le métal entre promptement en fusion, on abaisse alors progressivement le registre R de la cheminée pour diminuer le tirage. Le métal demi-fondu, désagrégé, est recouvert de scories liquides; l'ouvrier le brasse constamment avec un ringard, qu'il passe par la porte D, mais en ouvrant cette porte le moins possible, de peur qu'une trop grande quantité d'air pur ne pénètre dans le fourneau, et n'y détermine une trop complète oxydation du fer. Il ouvre ensuite entièrement le registre R; le carbone de la fonte réagit sur l'oxyde de fer des scories, il se dégage beaucoup de gaz oxyde de carbone qui, en s'échappant à travers les scories, les fait bouillonner et boursoufle toute la masse. Ce gaz brûle, en formant des petites flammes bleues. L'ouvrier continue à brasser la masse avec son ringard, jusqu'à ce qu'il reconnaisse, à la constitution pulvérulente du métal et à son apparence, que l'affinage est suffisamment avancé. Il fait alors couler une portion des scories, et rassemble avec son ringard les parties de fer affiné, qu'il soude les unes aux autres, en les comprimant. Lorsqu'il a ainsi formé un noyau métallique, il le fait rouler sur la sole couverte de fragments de fer incandescent, qui s'attachent à ce noyau. Puis, quand la boule a

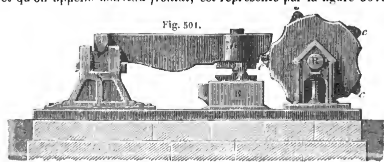
acquis une grosseur convenable, il la pousse vers le pont, et en forme immédiatement une seconde. Pour former la dernière, il rassemble avec son ringard tous les fragments métalliques qui restent sur la sole. L'ouvrier produit ainsi de 4 à 6 boules, qui sont portées successivement sous le marteau, en commençant par celle qui a été formée la première.

On fait environ 14 à 16 fournées en 24 heures. Le déchet sur le fine-metal est de 7 à 8 pour 100, et l'on consomme environ 100 parties de houille pour 100 parties de fer puddlé.

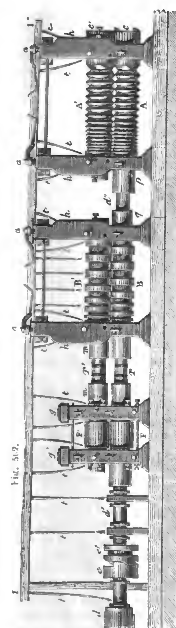
Le raffinage préalable de la fonte, appelé aussi le *mazéage de la fonte*, est indispensable pour les fontes très-siliceuses, obtenues dans les hauts fourneaux au coke, alimentés avec des minerais impurs, ou un combustible renfermant beaucoup de pyrites. Lorsque les fontes à affiner sont très pures, comme celles qui proviennent des fourneaux au charbon de bois ou comme les fontes grises très-pures que donnent certains fourneaux au coke, on supprime complétement le mazéage, et l'on soumet immédiatement la fonte au puddlage. Cette dernière opération devient alors un peu plus longue et donne un déchet plus considérable.

§ 837. Le marteau avec lequel on bat les boules du four à puddler, et qu'on appelle *marteau frontal*, est représenté par la figure 501.

Fig. 501.



Il est entièrement en fonte; son poids est de 3000 à 6000 kilogr. L'axe *o* du manche tourne sur des crapaudines enchâssées dans le support en fonte S. La panne *p* est en fer aciéreux; elle se compose de trois parties fixées avec des cales dans le manche en fonte. La figure montre la forme que l'on donne ordinairement à la panne du marteau et à l'enclume *q*. Le marteau est soulevé par sa tête, au moyen de cames *c*, *c*, montés sur une couronne en fonte, fixée elle-même sur un arbre horizontal R, mis en mouvement par une roue hydraulique, ou par une machine à vapeur. La levée de ce marteau varie de 0^m,40 à 0^m,60. Le nombre des coups est de 75 à 100 par minute.


Fig. 502.

§ 838. Un *train de laminoir* (fig. 502) se compose de deux *équipages* formés chacun par deux cylindres horizontaux, superposés, et présentant à leur surface des cannelures de diverses figures, suivant les formes que l'on veut donner aux barres. Les axes des deux cylindres se trouvent rigoureusement dans le même plan vertical; ils reçoivent des mouvements de rotation égaux, mais en sens contraire. Le cylindre inférieur reçoit directement le mouvement de la machine sur l'axe de laquelle il est fixé; le cylindre supérieur est mis en mouvement par le premier, à l'aide de l'engrenage *c*, *c'*, et tourne, par conséquent, en sens contraire. Les cylindres placés dans des cages en fonte *h*, *h*, sont portés sur des coussinets en bronze; on règle leur écartement au moyen de vis de pression *a*. Les cylindres A et B sont liés entre eux et avec l'axe de rotation de la machine, au moyen de manchons en fonte *m*, qui passent à la fois sur les deux axes et qu'on fixe avec des clavettes; la séparation et la jonction des cylindres deviennent ainsi faciles. L'équipage A, A' présente des cannelures carrées dont la grandeur va en diminuant progressivement depuis la première cannelure jusqu'à la dernière; il est destiné à fabriquer des barres à section carrée. Les cylindres B, B' portent des cannelures rectangulaires, disposées de manière que les disques saillants de l'un entrent dans les parties creuses de l'autre; ces cylindres servent à fabriquer les barres plates.

Pour empêcher les cylindres de trop s'échauffer pendant le travail, on fait couler dessus de petits filets d'eau, fournis par les tubes *t*, *t*, *t*, alimentés par le canal I I'.

Le laminoir qui sert à l'étirage du fer puddlé se compose d'un équipage de *cylindres dégrossisseurs*, dont les cannelures présentent des sections ovales, et d'un équipage de *cylindres finisseurs*, semblables aux cylindres B, B', et qui donnent au fer la forme des barres aplaties. La première cannelure du cylindre dégrossisseur présente un vide d'environ 15 centimètres de hauteur.

Pour engager les barres incandescentes, les ouvriers les tiennent avec des pinces, et les appuient sur une plaque de fonte ou de tôle, appelée *tablier*, qui est disposée à la hauteur de la séparation de deux cylindres. Une seconde plaque dont le bord est entaillé pour laisser passer les cannelures du cylindre inférieur, est disposée de l'autre côté des cylindres et à la même hauteur ; elle reçoit la barre à sa sortie, et l'empêche de s'enrouler sur le cylindre inférieur. Quand la barre est sortie, un ouvrier la saisit avec une pince, et la repasse par-dessus le cylindre supérieur, où le lamineur la reçoit, et la présente à la seconde cannelure, dont la section est plus petite. On rend cette manœuvre plus facile en appuyant la barre sur des crochets suspendus à des chaînes dont les extrémités glissent le long des barres de fer horizontales placées des deux côtés du train. Les cylindres pour le fer puddlé font ordinairement de 30 à 40 tours par minute.

§ 839. Après cette description succincte des appareils qui servent à l'étirage du fer, revenons au procédé du puddlage. La boule de fer puddlé, retirée du four, est traînée sur le sol de l'usine jusqu'à l'enclume, où on la porte à l'aide de fortes tenailles. Le marteau frontal est soutenu en l'air, à son maximum de levée, par une cale. Pour le mettre en mouvement, on fait tourner l'axe des cames, et l'on applique une barre de fer sur l'une des cames, au moment où elle passe près du front du marteau. Celui-ci est alors soulevé ; on retire la cale, et le marteau continue à battre, par le jeu régulier de l'appareil. Les scories, interposées dans le métal spongieux, coulent en abondance; les parties métalliques se soudent les unes aux autres, et la masse battue sur les différents sens, prend la forme d'un prisme allongé à base carrée. Ce battage ne dure guère plus d'une minute, de sorte que la loupe possède encore une très-haute température et peut être soumise immédiatement au laminoir. Lorsque le fer a passé successivement à travers les cannelures des cylindres dégrossisseurs et finisseurs, il a pris

la forme de barres plates de 15 millimètres environ d'épaisseur et de 50 à 60 millimètres de largeur.

§ 840. On a remplacé, dans ces derniers temps, le marteau frontal par une presse à charnière (fig. 503), dans laquelle on

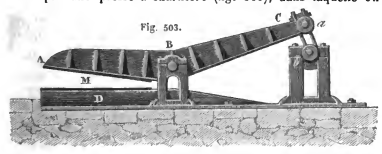


Fig. 503.

comprime les boules au sortir du four à puddler. Cette presse consiste en deux mâchoires de fonte AB, et D, assemblées sous forme de ciseaux; mais, à la place des tranchants, se trouvent des surfaces planes légèrement cannelées, entre lesquelles le fer spongieux est fortement comprimé. La mâchoire inférieure D est formée par une caisse en fonte dans laquelle on peut faire circuler de l'eau. La mâchoire supérieure est mise en mouvement par une bielle en fer *ab*, montée sur l'axe *b* qui reçoit un mouvement de rotation d'une machine. La presse donne moins de déchet que le marteau frontal, et met plus promptement la loupe en état de passer au laminoir.

§ 841. Enfin, on a imaginé récemment un nouvel appareil qui présente sur la presse elle-même de grands avantages pour le forgeage de la loupe, et en général pour le travail des grosses pièces en fer; c'est le *marteau pilon* ou *marteau à vapeur*. Ce marteau se compose d'un pilon C (fig. 504) en fonte, du poids de 3000 à 5000 kilogr., terminé à sa partie inférieure par une panne en fer aciéreux A, à laquelle on donne la forme qui convient au travail que l'on veut exécuter. Ce pilon se meut verticalement dans des coulisses en fer *ab*, *cd*, fixées sur un bâtis solide en fonte. Le pilon est supporté par une tige en fer *tt'*, attachée à un piston qui se meut dans un corps de pompe P établi sur la plate-forme supérieure du bâtis. L'enclume B est fixée d'une manière inébranlable au pied de ce même bâtis. Pour soulever le pilon, on fait arriver de la vapeur à haute pression dans le corps de pompe P, au-dessous du piston; celui-ci s'élève dans le corps de pompe et entraîne avec lui le pilon. Si l'on intercepte la communication du corps de pompe P avec la chaudière, et qu'on établisse au contraire la communication avec

l'atmosphère, la vapeur s'échappe ; l'excès de pression qui avait fait monter le pilon est supprimé, et le pilon retombe de tout son poids sur l'enclume. Ces manœuvres se font avec la plus grande facilité par un jeu de tiroirs semblables à ceux que l'on emploie dans les machines à vapeur. Un ouvrier, monté sur la plate-forme R, manœuvre les tiroirs à la main et règle à volonté le travail du marteau. On peut, à l'aide de cet appareil, augmenter ou diminuer la volée du marteau, accélérer ou retarder les coups, et arrêter le marteau à une distance rigoureusement déterminée de l'enclume. Cette dernière condition est très-précieuse, parce qu'elle permet de donner aux pièces un calibre exact. Le marteau à vapeur rend aujourd'hui de grands services dans l'industrie du fer, principalement pour le forgeage des grosses pièces, telles que les arbres des roues motrices des grands bateaux à vapeur.

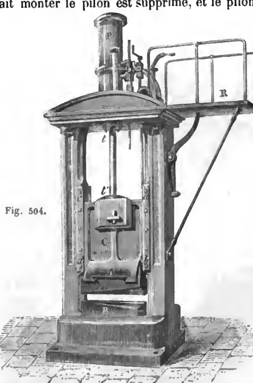


Fig. 504.

§ 842. Le fer puddlé est toujours un fer de qualité inférieure ; il est mal soudé, rempli de fissures ou *pailles*, mais il jouit ordinairement d'une grande dureté, ce qui le rend propre à certains emplois pour lesquels les autres qualités du fer ne sont pas nécessaires. C'est toujours avec du fer puddlé que l'on confectionne les rails des chemins de fer. On fabrique alors les barres avec des laminoirs dont les cannelures sont disposées de manière à donner à ces barres la forme généralement adoptée pour les rails ; la figure 505 en représente une section.

Fig. 505.

§ 843. On améliore beaucoup la qualité du fer puddlé en le réchauffant au blanc, soudant, et le soumettant à de nouveaux corroyages et laminages. A cet effet, on coupe les barres de fer puddlé en morceaux de 0m,2 environ de longueur, à l'aide d'une cisaille (fig. 506). Cette cisaille se compose de deux mâchoires terminées par

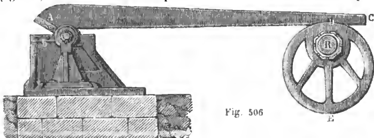


Fig. 506

des lames tranchantes A, B en acier. La mâchoire inférieure B est fixe; la mâchoire supérieure A tourne autour d'un axe horizontal fixé à la mâchoire inférieure; elle est terminée par une longue queue en fer AC, mue par un excentrique DE, dont l'axe de rotation R est mis en mouvement par une machine à vapeur, ou par une roue hydraulique. Cette cisaille coupe immédiatement des barres de fer ayant plusieurs centimètres d'épaisseur.

Les bouts coupés de fer puddlé sont placés les uns sur les autres; on en forme des paquets, ou *trousses*, dont chacun renferme la quantité de fer nécessaire pour confectionner une barre. On dispose ces trousses dans un four à réverbère, appelé *four de chaufferie*, et qui est représenté par les figures 507 et 508. Ce four diffère du four à puddler en ce que le rapport entre sa capacité A et la surface de la grille F est beaucoup plus grand que dans ce dernier. Il ne possède que deux portes, l'une sert au chargement du combustible sur la grille; l'autre *o*, qui est placée à l'arrière du fourneau, immédiatement au-dessous de la cheminée, sert à introduire les trousses de fer à réchauffer, et à les retirer quand elles ont atteint la température convenable. Cette porte est fermée par un registre *r*. Il est important qu'il n'entre dans le four que de l'air privé presque complétement de son oxygène, sans quoi une partie notable du fer s'oxyderait, et il y aurait un déchet considérable. Les portes du fourneau doivent donc rester fermées aussi complétement que possible, afin qu'il ne pénètre dans le fourneau que l'air qui a traversé la grille. La porte de travail étant située immédiatement au-dessous de la cheminée, quand on l'ouvre pour retirer une trousse, l'air extérieur n'entre pas dans le fourneau, et se rend directement dans la cheminée. Lorsque les trousses ont acquis la température du blanc soudant, on les

retire les unes après les autres, et on les fait passer entre les cylindres étireurs. Ces cylindres sont exécutés avec beaucoup plus de soin que ceux qui travaillent le fer puddlé; ils ont été tournés exactement, et les barres en reçoivent des surfaces nettes et des arêtes vives. On leur donne aussi une plus grande vitesse de rotation, surtout pour les fers de petit échantillon. Il est important, dans ce cas, que les barres passent rapidement, afin qu'elles conservent assez de chaleur jusqu'au moment où elles ont atteint les dimensions désirées.

Fig. 507

Fig. 508

§ 844. Pour les fers de petit échantillon, on se sert ordinairement, afin de hâter le travail, de trois cylindres cannelés, placés les uns au-dessus des autres. Le cylindre du milieu reçoit directement le mouvement de la machine, et imprime, au moyen d'engrenages, des mouvements en sens contraire aux cylindres supérieur et inférieur. On passe la barre, d'abord entre le premier cylindre et le second; l'ouvrier placé de l'autre côté la reçoit, et la fait passer immédiatement entre le second cylindre et le troisième. Les cylindres font de 150 à 200 tours par minute.

§ 845. On a essayé, dans ces dernières années, de puddler la fonte en employant comme combustible les gaz qui s'échappent du gueulard du haut fourneau. On puisait ces gaz à quelques mètres au-dessous du gueulard, et on les amenait par des tuyaux dans le four à puddler. La cheminée de ce four suffisait, lorsque le four était chauffé, pour produire le tirage convenable. Les gaz combustibles, dont on réglait le courant à volonté, étaient brûlés par une quantité convenable d'air atmosphérique et donnaient une longue flamme qui se répandait dans le four. La température que l'on obtenait ainsi était suffisante pour le puddlage; mais le travail était difficile à conduire, les déchets étaient souvent plus considérables que dans le puddlage à la houille, et la qualité du fer était irrégulière. Ces inconvénients ont fait renoncer, dans la plupart des usines, au puddlage par les gaz combustibles du haut fourneau, malgré l'économie notable qu'il réalisait sur le combustible. L'emploi le plus avantageux qu'on ait trouvé jusqu'ici pour ces gaz consiste à les brûler sous les chaudières des machines à vapeur, pour créer de la force motrice. Il est nécessaire alors d'avoir au moins une chaudière auxiliaire, que l'on puisse chauffer directement à la houille dans le cas où l'allure du haut fourneau viendrait à se déranger. Cette précaution est surtout indispensable, quand la machine est destinée à faire marcher les souffleries, qu'il faut pouvoir forcer à volonté, si le dérangement, survenu dans le haut fourneau, exigeait, pour être combattu, un vent plus considérable.

Fabrication de la tôle et du fer-blanc.

§ 846. On donne le nom de *tôle* au fer réduit en feuilles. Pour préparer la tôle, on porte le fer, chauffé au rouge, sous des machines de compression, qui sont tantôt des marteaux battant sur des enclumes, tantôt des cylindres lamineurs. On ne parvient pas à amener, en une seule fois, la plaque de fer au développement qu'elle doit recevoir; on est obligé de la réchauffer plusieurs fois et de la soumettre à plusieurs martelages ou laminages successifs.

Le marteau employé à la fabrication de la tôle est analogue à ceux dont on se sert pour forger le fer en barres provenant de l'affinage au petit foyer. Ce marteau pèse 200 kilogr., il a environ $0^m,60$ de volée ; sa panne a $0^m,35$ de longueur, sur $0^m,02$ de largeur. La table de l'enclume est légèrement convexe ; elle a une largeur qui varie de 5 à 10 centimètres.

On emploie deux équipages de cylindres pour le laminage de la

tôle : un équipage dégrossisseur, et un équipage finisseur. Ces deux équipages ne diffèrent généralement qu'en ce que les cylindres de l'équipage finisseur ont été tournés avec plus de soin. La figure 509

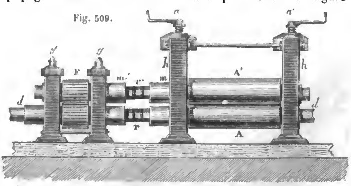


Fig. 509.

représente un équipage, ou train, de cylindres lamineurs. Le cylindre inférieur A reçoit directement le mouvement de la machine ; il communique un mouvement égal, mais en sens contraire, au cylindre A', par l'intermédiaire de l'engrenage F. On rapproche les deux cylindres plus ou moins à l'aide des vis *a*, *a'*, qui maintiennent les paliers du cylindre supérieur.

Nous ne nous arrêterons pas à décrire la fabrication de la tôle sous le marteau ; cette fabrication tend de plus en plus à disparaître, par suite des perfectionnements que l'on a apportés au laminage. Le martelage donne des tôles de bonne qualité, très-résistantes, mais dont l'épaisseur est rarement uniforme.

Le fer employé à la fabrication de la tôle doit être mou et malléable; il faut des fers obtenus au charbon de bois pour les tôles minces destinées à la fabrication du fer-blanc, et pour les tôles plus épaisses qui ont besoin de présenter une grande résistance, comme celles qui sont employées à la confection des chaudières à vapeur. On fabrique cependant des tôles épaisses avec du fer puddlé ; mais elles sont toujours de qualité inférieure, à moins que le fer n'ait été soumis à plusieurs corroyages.

Le fer amené à l'état de barres plates, d'une force plus ou moins grande suivant l'épaisseur et la longueur des feuilles de tôle que l'on veut fabriquer, est coupé à la cisaille en morceaux appelés *bidons*, et d'une longueur égale à la largeur que l'on veut donner aux feuilles de tôle. Cette opération s'exécute au moment où les barres sortent encore chaudes des cylindres étireurs. Après avoir été chauffés rapidement à une forte chaleur rouge dans un fourneau à réverbère, les bidons sont passés au laminoir, on les y présente en tra-

vers, c'est-à-dire de manière que la longueur des barres soit parallèle à l'axe des cylindres. Quand les bidons ont passé ainsi 3 ou 4 fois entre les cylindres, dont on diminue chaque fois un peu l'écartement en serrant les vis *a*, *a'* (fig. 509), on réchauffe les plaques dans un second four, le plus souvent accolé ou superposé au premier, et qui est chauffé par la flamme perdue de celui-ci. On prend de grandes précautions pour qu'il ne pénètre pas dans ce four de l'air pur qui oxyderait la surface des plaques. On passe les plaques réchauffées aux cylindres finisseurs, qui les amènent à l'épaisseur et à la dimension voulues. Les feuilles de tôle sont battues avec un maillet de bois, qui en détache la couche d'oxyde adhérente. Lorsque la tôle doit servir à la fabrication du fer-blanc, on l'amène à une très-petite épaisseur, puis on en superpose un grand nombre de feuilles; on les chauffe au rouge sombre pour les recuire, et on les comprime entre deux plateaux à l'aide d'une presse hydraulique, ce qui leur donne une surface parfaitement plane. On rogne ensuite les bords à la cisaille, et on coupe les feuilles à la dimension voulue.

§ 847. La tôle, à cause de son bas prix et de sa grande ténacité, est très-propre à la confection d'un grand nombre d'ustensiles; mais la facilité avec laquelle elle s'oxyde au contact de l'air humide en restreindrait beaucoup l'emploi, si on ne parvenait pas par l'étamage à empêcher cette altération.

Le fer-blanc se fabrique de la manière suivante : les feuilles de tôle sont d'abord parfaitement décapées. A cet effet, on les plonge pendant quelques minutes dans de l'acide sulfurique étendu, puis on les porte dans un fourneau à réverbère fumant, où on les chauffe au rouge. On les passe alors entre des cylindres très-polis, puis on les laisse séjourner pendant 24 heures dans une liqueur fermentée acide. Au sortir de cette liqueur, on les plonge quelques instants dans une dissolution étendue d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, puis dans l'eau pure; enfin, on les sèche en les frottant avec du son. Les feuilles sont alors prêtes pour l'étamage.

Plusieurs caisses rectangulaires sont disposées les unes à côté des autres dans un même fourneau. Une première caisse A (fig. 510) renferme de la graisse fondue, l'ouvrier y laisse séjourner les feuilles de tôle pendant 1 ½ heure. Il les plonge ensuite dans la caisse B renfermant de l'étain fondu où il les laisse séjourner encore pendant 1 ½ heure. Les feuilles sont ensuite mises à égoutter sur une grille en fer; après quoi, l'ouvrier les plonge dans une troisième

Fig. 510.

caisse C renfermant de l'étain impur, qui détache l'excès d'étain resté sur les feuilles après leur première immersion dans le métal fondu ; puis il les retire, et les nettoie rapidement avec un pinceau. La surface des feuilles ne conserve plus alors que l'étain qui s'est fortement incorporé au fer, et qui a formé avec lui un véritable alliage. Enfin, l'ouvrier les plonge dans une quatrième caisse D contenant de l'étain très-pur, qui les couvre d'un vernis brillant, formé d'étain pur ; puis il les place dans une cinquième caisse E, renfermant du suif fondu. L'étain qui s'était attaché en trop grande quantité sur les feuilles, dans la caisse D, s'écoule et s'accumule en bourrelet vers le bord inférieur de la feuille. Il suffit de plonger ce bord pendant quelques instants dans une sixième caisse F, qui ne renferme que quelques centimètres de hauteur d'étain fondu, pour détacher ce bourrelet.

§ 848. L'étain qui recouvre les feuilles de tôle présente une surface parfaitement lisse et miroitante ; mais il a intérieurement une texture cristalline ; on met cette cristallisation en évidence, en dissolvant la couche superficielle par un acide. La surface des feuilles devient alors moirée, et présente souvent des apparences très-belles à la lumière réfléchie. La liqueur acide que l'on emploie pour obtenir ce *moiré métallique*, est une espèce d'eau régale formée de :

2 parties d'acide chlorhydrique ;
1 — d'acide azotique ;
3 — d'eau.

Le moiré présente des plaques d'autant plus larges que le refroidissement de l'étain a été plus lent. On peut, au reste, en modifier l'aspect presque à volonté. En promenant un fer à souder chaud sur le revers de la surface moirée, on détermine une nouvelle fusion de l'étain qui se solidifie aussitôt que le fer chaud a quitté la place. Une nouvelle cristallisation a lieu ; mais, comme elle se fait beaucoup plus rapidement que la cristallisation primitive, il en résulte un moiré plus fin, et qui forme des dessins au milieu du moiré primitif. Les feuilles de fer-blanc moirées doivent êtres recouvertes immédiatement d'un vernis transparent, auquel on peut donner diverses couleurs ; sans cette précaution, le moiré se ternit promptement au contact de l'air.

Fabrication du fil de fer, tréfilerie.

§ 849. On ne doit employer pour la fabrication du fil de fer que du fer très-tenace et ductile ; on choisit ordinairement les meilleures qualités de fer au charbon de bois. On fabrique aussi du fil avec de l'acier. Le mécanisme des tréfileries est très-simple : il consiste

à faire passer successivement les verges de fer par plusieurs trous pratiqués dans une plaque d'acier, appelée *filière*. Ces trous sont parfaitement ronds, leurs diamètres vont en décroissant.

Anciennement, on saisissait avec une tenaille l'extrémité de la tige de fer, engagée dans la filière, et on la forçait à passer à travers le trou. Les tenailles s'ouvraient en s'approchant de la filière, et se fermaient en saisissant le fil, qu'elles entraînaient dans leur mouvement rétrograde; elles s'ouvraient de nouveau, etc. Ce mouvement alternatif des tenailles était donné par une machine. On fabriquait ainsi les fils de gros diamètre, mais le fil présentait des déformations dans les endroits où il avait été saisi par les tenailles.

Dans les nouveaux procédés, on commence par amener le fer, sous forme de tiges rondes de 8 à 10 millimètres de diamètre. On emploie ordinairement pour cela des barres de fer carrées, de 25 à 30 millimètres de côté, fabriquées aux laminoirs ordinaires. On coupe ces barres en morceaux de $0^m,6$ à $1^m,0$ de longueur, on les chauffe au blanc dans un four de chaufferie, puis on les fait passer au laminoir à trois cylindres superposés, que nous avons décrit (§ 844), et auquel on donne une vitesse de 250 tours par minute. La première cannelure des cylindres est ovale, les suivantes sont circulaires. La tige de fer passe en moins de 1 minute à travers 10 de ces cannelures, et elle en sort à l'état d'une tige ronde de 8 à 10 millimètres de diamètre et de 9 à 10 mètres de longueur. Après son refroidissement, elle est enroulée en cercle, puis chauffée au rouge

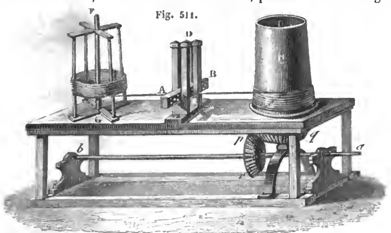


Fig. 511.

sombre dans un four, pour lui donner toute sa malléabilité par un recuit convenable. On l'enroule ensuite sur la bobine FG (fig. 511)

du banc à tirer. On effile en pointe l'extrémité libre de la tige, et l'on fait passer cette pointe par le premier trou de la filière AB. Une seconde bobine en fonte C, légèrement conique, porte, à l'extrémité d'une petite chaîne, une pince qui saisit la tige de fer au sortir de la filière et la force à s'enrouler autour de la bobine. Cette bobine C reçoit un mouvement de rotation des roues d'angle *pr*, *pq*, dont l'axe *ab* est mû par une machine; un encliquetage *i* (fig. 512) permet de l'assujettir à l'axe vertical *mn*, ou de l'en détacher. On fait mouvoir verticalement la filière entre les coulisses D, afin que le fil traverse toujours les trous suivant une direction normale. Lorsque le fil a passé par le premier trou, on l'enroule de nouveau sur la bobine FG, puis on engage son extrémité appointée dans le second trou de la filière qui a un diamètre un peu plus petit, et après l'avoir saisie avec la pince de la bobine C, on remet celle-ci en mouvement. On continue ainsi jusqu'à ce que le fil ait atteint le diamètre désiré. Mais, par cet étirage prolongé, le fil devient très-cassant et il se romprait infailliblement si on ne le recuisait pas de temps en temps. A cet effet, on le détache de la bobine sous forme de rouleau, et on le place dans une caisse en fonte annulaire, hermétiquement fermée. Cette caisse est chauffée au rouge sombre dans un four, puis abandonnée à un refroidissement lent.

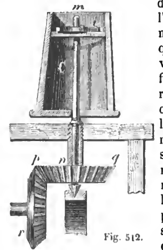


Fig. 512.

FABRICATION DE L'ACIER.

§ 850. On peut obtenir l'acier par deux méthodes opposées, soit en décarburant partiellement les fontes très-pures, soit en combinant le fer forgé avec une certaine quantité de carbone par le procédé de la *cémentation*, c'est-à-dire en chauffant pendant longtemps des barres de fer au contact du charbon. L'acier obtenu par l'affinage partiel de la fonte prend le nom d'*acier naturel* ou d'*acier de forge;* celui qui a été préparé par la cémentation s'appelle *acier de cémentation*. L'acier de forge et l'acier de cémentation sont loin d'être homogènes dans leur masse; on est obligé de briser les barres en fragments, de réunir ces fragments sous forme de trousses, de chauffer ces trousses au blanc soudant et de les forger de nouveau en barres, soit sous le marteau, soit entre les cylindres éti-

reurs. Ces opérations se répètent souvent plusieurs fois ; l'acier qui en résulte porte le nom d'*acier raffiné*. On peut encore rendre l'acier homogène en le chauffant dans des creusets de terre jusqu'à la température de sa fusion, on obtient ainsi l'acier appelé *acier fondu*, lequel possède des qualités toutes particulières.

L'acier se distingue du fer ductile principalement par les propriétés spéciales qu'il acquiert par la *trempe*, c'est-à-dire lorsqu'on le refroidit promptement en le plongeant chaud dans de l'eau froide ; il devient ainsi très-dur et cassant, tandis que cette opération ne fait pas subir au fer malléable de modification sensible dans ses propriétés. Le fer qui se durcit notablement par la trempe est du *fer aciéreux*. Cette qualité de fer est très-recherchée pour certains usages.

§ 851. On cherche souvent à obtenir des fers aciéreux dans le traitement des minerais par la méthode catalane (§ 808). L'ouvrier diminue alors la quantité de greillade qu'il ajoute ordinairement pendant l'opération ; il hâte la fusion du minerai, fait écouler fréquemment les scories pour diminuer leur action décarburante sur le métal, et tient le massé couvert de charbons embrasés, pour le protéger contre l'action du courant d'air. Il reconnaît d'ailleurs, aux caractères physiques du massé, le moment où il doit arrêter l'opération. L'étirage des lopins se fait comme à l'ordinaire. mais les barres encore chaudes sont trempées dans l'eau froide ; les parties aciéreuses deviennent ainsi très-cassantes, et se détachent facilement au marteau. Les fers aciéreux sont employés pour les instruments tranchants de l'agriculture, tels que socs de charrue, faux, etc., etc.

§ 852. La fabrication de l'acier de forge est très-développée en Allemagne, principalement dans le pays de Siegen, en Styrie, et dans la Silésie ; elle ne réussit qu'avec des fontes très-pures. On emploie ordinairement les fontes lamelleuses miroitantes que les minerais spathiques manganésifères donnent dans les fourneaux au charbon de bois. L'affinage se fait dans un petit foyer semblable à celui qui sert pour l'affinage complet de la fonte au charbon de bois. Le foyer étant plein de charbon incandescent, on y fond successivement, sous le vent de la tuyère, 6 à 7 plaques de fonte lamelleuse, de 3 à 5 centimètres d'épaisseur. Ces plaques sont disposées verticalement dans le foyer. On ajoute, dès le commencement de l'opération, une certaine quantité de scories riches et de battitures. Lorsque la première plaque s'est rendue au fond du creuset, la matière est d'abord parfaitement liquide ; mais, bientôt, l'action oxydante des scories qui la recouvrent lui enlève assez de carbone pour qu'elle perde sa fluidité et qu'elle devienne pâteuse. On fond alors la seconde

plaque; celle-ci, en coulant au fond du creuset, rend la liquidité à toute la masse. Sous l'action oxydante du vent et des scories, la matière perd de nouveau sa liquidité en abandonnant une portion de son carbone. Une troisième plaque est fondue comme les deux précédentes, mais de manière que les gouttes liquides tombent au centre du gâteau pâteux qui se trouve au fond du creuset. Cette fois le gâteau entier ne se fond plus, le milieu seul se liquéfie. On continue ainsi jusqu'à ce que l'on ait fait fondre successivement 6 ou 7 plaques, formant un poids de 150 à 200 kilogr. On fait alors couler les scories, on enlève la loupe, et on la divise sous le marteau en 7 ou 8 lopins ayant la forme de coins dont les tranchants se réunissent au centre de la masse. Tous ces lopins présentent ainsi une constitution à peu près semblable, mais ils sont loin d'être homogènes dans toutes leurs parties, le gâteau ne présentant pas la même composition au centre que vers la circonférence. Les lopins sont étirés sous le marteau, et convertis en barres de 32 millimètres d'équarrissage, pendant la fusion de la fonte dans une seconde opération. Des barres, encore chaudes, sont plongées dans de l'eau froide pour les tremper, puis livrées aux raffineurs. Pendant cet affinage incomplet de la fonte, la consommation du charbon est très-considérable; elle s'élève à 24 mètres cubes de charbon de bois pour 1000 kilogr. d'acier brut obtenu.

§ 853. Les barres d'acier brut présentent des compositions très-variables dans les différents points de leur longueur; l'une des extrémités est toujours beaucoup plus carburée que l'autre. Le raffineur saisit la barre par son extrémité la moins carburée, il la frappe à faux contre une enclume, et la partie la plus dure s'en détache immédiatement. En frappant plus fort, il détermine la séparation d'une seconde partie, moins aciéreuse que celle qui s'est détachée la première, et il lui reste dans la main un bout de barre, qui ne peut plus se briser par le choc, et qui est formé par du fer aciéreux qu'il met à part. Ce fer aciéreux est employé pour les instruments aratoires tranchants. Les parties qui se sont détachées par le choc sont assorties d'après l'aspect de leur grain, et sont destinées à la fabrication de l'acier de qualité supérieure. On les soumet, à cet effet, à plusieurs raffinages, qui consistent en une série de chauffes et de corroyages consécutifs, ayant pour but de rendre la matière plus homogène. L'ouvrier prend une barre d'acier plus dur et la superpose à une barre d'acier plus tendre; il chauffe le tout au blanc soudant et le convertit sous le marteau en une barre plate qu'il trempe immédiatement. Ces barres plates sont de nouveau cassées en fragments que l'on réunit sous forme de trousses, en

ayant soin de placer une barre dure sur une barre tendre. On maintient ces trousses avec des tenailles, on les chauffe au blanc soudant, puis on les étire de nouveau en barres. On conçoit que la matière doive devenir de plus en plus homogène par ces corroyages successifs, mais le déchet et la consommation de combustible augmentent rapidement. La matière perd aussi de plus en plus son carbone pendant les chauffes, et elle finirait même par se convertir en fer pur, si on ne recouvrait les trousses avec une couche d'argile fine, qui, se fondant à la faveur d'une petite quantité d'oxyde de fer, préserve la matiere du contact direct de l'air.

§ 854. On prépare l'acier de cémentation, en chauffant pendant longtemps le fer en barres minces au contact du charbon à une température élevée, mais toujours inférieure à celle qui déterminerait la fusion. Le carbone se combine d'abord avec le fer de la surface, mais bientôt il pénètre à l'intérieur et il se combine successivement avec les diverses couches. Il est évident que, par la cémentation, il ne peut pas se former de combinaison homogène dans toute l'épaisseur des barreaux. Les parties extérieures sont déjà aciérées, que le noyau est encore à l'état de fer ductile; elles sont déjà changées en acier dur, quand les parties intérieures commencent à devenir de l'acier mou; enfin, les premières se rapprochent de la composition de la fonte de fer, quand les parties centrales deviennent de l'acier dur. La cémentation du fer se fait dans de grandes caisses rectangulaires C (fig. 513), en briques réfrac-

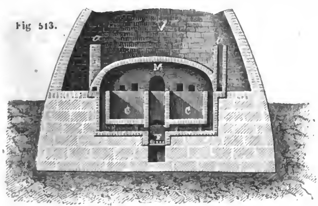


Fig 513.

taires, disposées dans un four voûté M, dont le foyer est en F. La flamme et la fumée se dégagent. par de petits carreaux o, o, dans la grande cheminée V. Les caisses reposent, de distance en distance, sur des petits ponts en briques, elles sont maintenues la-

téralement par d'autres briques qui forment des espèces de canaux à travers lesquels la flamme circule autour des caisses. Les caisses de cémentation ont de 2^m,5 à 5^m,0 de longueur, de 0^m,7 à 0^m,9 de largeur, et autant de hauteur. On brûle, sur la grille, du bois ou de la houille.

Le *cément* est formé par du charbon de bois dur, pulvérisé, auquel on mêle souvent $\frac{1}{10}$ de son poids de cendres et un peu de sel marin. Le rôle que ces deux dernières matières jouent dans la cémentation n'a pas encore été expliqué. Pour charger une caisse de cémentation, on répand d'abord sur son fond une couche de cément de 5 centimètres d'épaisseur fortement tassée; puis on y dispose un lit de barres de fer, placées de champ, et de manière à laisser entre elles un intervalle de 1 centimètre environ. Ces barres ont une longueur un peu plus petite que la caisse, afin qu'elles puissent se dilater librement; leur section est un rectangle qui a de 30 à 50 millimètres de longueur et 10 millimètres environ de hauteur. Entre ces barres et par-dessus, on tasse une couche de cément de 15 à 20 millimètres d'épaisseur; puis on place un second lit de barres de fer, et ainsi de suite jusqu'à ce que la caisse soit remplie à 15 centimètres environ au-dessous de ses bords. On la ferme alors hermétiquement avec des briques réfractaires, ou mieux, avec une couche de sable quartzeux. Les deux caisses d'un four renferment de 10 000 à 20 000 kilogr. de fer, suivant leur grandeur.

Chaque caisse porte plusieurs ouvertures correspondant à des ouvreaux ménagés dans le muraillement du four. Ces ouvertures permettent de retirer quelques-unes des barres soumises à la cémentation, et de juger, à leur aspect, de la marche de l'opération et du moment où il convient de l'arrêter. La température convenable est à peu près celle de la fusion du cuivre; elle est atteinte au bout de 24 heures; on la maintient ensuite pendant 7 à 8 jours. La cémentation marche plus rapidement à une température plus élevée, mais les produits sont alors encore moins homogènes. Lorsque la cémentation est arrivée au point convenable, on laisse refroidir le fourneau pendant plusieurs jours, et l'on procède au défournement. Les barres cémentées présentent à leur surface une foule de petites soufflures, ou d'ampoules; c'est ce qui a fait donner à l'acier de cémentation le nom d'*acier poule*. Cet acier ne peut être employé qu'après avoir été rendu plus homogène par des corroyages ou par la fusion. On consomme environ 75 kilogr. de houille pour 100 kilogr. d'acier brut.

Le raffinage de l'acier de cémentation se fait à peu près, comme celui de l'acier de forge On forme des trousses avec plusieurs barres

cémentées, que l'on assortit en juxtaposant des barres dures sur des barres plus tendres. On chauffe ces trousses dans des foyers à tuyères, alimentés avec de la houille, puis on en fabrique de nouvelles barres, soit au marteau, soit en les étirant aux cylindres lamineurs. Ces barres sont trempées, puis cassées à leur tour en plusieurs fragments. On forme de nouvelles trousses avec ces fragments, et on les forge de nouveau. On répète ces corroyages un nombre de fois plus ou moins grand, suivant la qualité de l'acier que l'on veut obtenir. L'acier devient plus mou à chaque corroyage, parce qu'il perd une portion de son carbone à chaque chaude.

§ 855. On pratique quelquefois la cémentation sur des objets confectionnés, en fer ou en acier, dont on veut rendre la surface plus dure. Cette opération s'appelle *trempe en paquet*. Les objets, stratifiés avec du cément dans des caisses en tôle, sont chauffés à une forte chaleur dans des caisses entourées de charbons incandescents, que l'on renouvelle jusqu'à ce que la cémentation paraisse suffisamment avancée. On juge que ce point est atteint, à l'aide de quelques bouts de fils de fer disposés dans les caisses et que l'on peut retirer facilement. Les objets cémentés sont trempés par une immersion dans l'eau froide. On pratique souvent la trempe en paquets sur des objets d'acier dont on a été obligé d'adoucir la surface pour la travailler plus facilement avec des outils tranchants. Pour adoucir la surface d'un objet d'acier, on le chauffe pendant un temps plus ou moins long dans de la limaille de fer bien tassée, et on le laisse ensuite refroidir lentement.

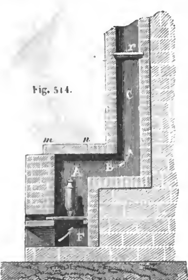
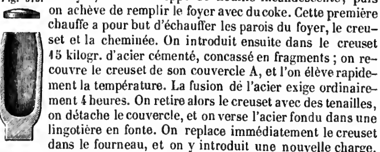


Fig. 514.

§ 856. L'acier n'acquiert une homogénéité parfaite que par la fusion, et il prend alors le nom d'*acier fondu*. La fusion de l'acier a lieu dans des creusets d'argile réfractaire, disposés dans un fourneau à tirage naturel. Ce fourneau consiste en une petite cuve rectangulaire A (fig. 514), de 0^m,9 de profondeur, et dont la section horizontale a 0^m,5 sur 0^m,4. Cette cuve est garnie intérieurement d'un grès quartzeux très-difficilement fusible; elle communique avec la cheminée C au moyen d'un carneau horizontal B. Un regis-

tre *r*, disposé dans la cheminée, permet de régler le tirage. Le foyer est ouvert à sa partie supérieure; c'est par là que l'on introduit les creusets et le combustible. L'ouverture est fermée par un couvercle *mn* en grès, ou en briques réfractaires maintenues par un cadre en fer. Plusieurs de ces fourneaux de fusion sont ordinairement disposés les uns à côté des autres, et leurs cheminées sont réunies dans un même massif.

Les creusets sont en argile très-réfractaire; la figure 515 en représente une section verticale. On dispose un de ces creusets dans le foyer, on l'enveloppe de houille incandescente, puis on achève de remplir le foyer avec du coke. Cette première chauffe a pour but d'échauffer les parois du foyer, le creuset et la cheminée. On introduit ensuite dans le creuset 15 kilogr. d'acier cémenté, concassé en fragments; on recouvre le creuset de son couvercle A, et l'on élève rapidement la température. La fusion de l'acier exige ordinairement 4 heures. On retire alors le creuset avec des tenailles, on détache le couvercle, et on verse l'acier fondu dans une lingotière en fonte. On replace immédiatement le creuset dans le fourneau, et on y introduit une nouvelle charge. Cette seconde fusion ne demande que 3 heures. Le même creuset peut servir encore pour une troisième fonte, mais on le rejette ensuite comme hors de service.


Fig. 515.

On fabrique depuis longtemps, dans les Indes, un acier fondu, connu sous le nom d'*acier Wootz*, et qui est de qualité supérieure. On le prépare en petites masses, de 1 à 2 kilogr. au plus, en chauffant le fer à une très-haute température au contact de certains végétaux qui se carbonisent par la chaleur.

On obtient des aciers remarquables par leur grande dureté, en fondant l'acier ordinaire avec de très-petites quantités de certains métaux, tels que l'argent et le platine.

§ 857. L'acier, chauffé à une très-haute température, puis abandonné à un refroidissement lent, devient aussi mou que le fer ductile, et se laisse travailler avec la même facilité à la lime et au tour. Mais, si on le chauffe jusqu'au rouge, et qu'on le refroidisse brusquement en le plongeant dans un liquide froid, il prend une grande dureté et devient cassant. On dit alors que l'acier est *trempé*. En le chauffant de nouveau au rouge, et en le laissant refroidir lentement, il reprend sa malléabilité primitive. L'acier trempé possède une densité moindre que l'acier recuit.

Les objets d'acier sont d'abord fabriqués avec l'acier recuit, au marteau, à la lime ou au tour; on ne leur donne qu'ensuite la du-

reté convenable au moyen de la trempe. Mais, comme ils acquièrent ordinairement ainsi une dureté trop grande et surtout une trop grande fragilité, on est obligé, pour les amener à des conditions convenables, de leur faire subir un recuit partiel. Le grand talent de l'ouvrier consiste à reconnaître le moment où le recuit a atteint le point convenable. Il se guide pour cela sur les couleurs, souvent fort brillantes, que prend la surface du métal pendant le recuit, et qui correspondent assez exactement à des températures déterminées. Ces couleurs sont dues à des pellicules minces d'oxyde, qui réfléchissent des couleurs très-variables suivant leur épaisseur. En un mot, la cause de ces couleurs est la même que celle qui produit les belles couleurs des bulles de savon.

L'acier trempé,	recuit à	220°,	prend une couleur	jaune paille.
»	»	240	»	jaune d'or.
»	»	255	»	brune.
»	»	265	»	pourpre.
»	»	285	»	bleu clair.
»	»	295	»	bleu indigo.
»	»	315	»	bleu très-foncé.

D'après la qualité de l'acier, et la nature de l'objet, on recuit jusqu'à telle ou telle couleur.

On fabrique beaucoup d'instruments tranchants en forgeant ensemble des barres d'acier et des barres de fer ductile. Le plus souvent, on fabrique ces mélanges, appelés *étoffes d'acier*, par raison d'économie. Les instruments qui en résultent sont moins fragiles que s'ils étaient en acier pur, mais ils présentent aussi moins de dureté. Les canons de fusil sont ordinairement fabriqués avec des étoffes de cette nature.

Lorsqu'on attaque, par un acide faible, la surface d'un objet fabriqué avec de l'acier non homogène, on met en évidence la structure hétérogène de la matière, et il en résulte souvent des dessins agréables à l'œil, et qui sont variables suivant le travail auquel l'objet a été soumis. On dit alors que l'acier est *damassé*. Lorsque l'acier est combiné avec de petites quantités de métaux étrangers, lesquels sont disséminés d'une manière irrégulière dans sa masse, il prend aussi un damassé très-beau.

Essais des minerais de fer.

§ 858. La détermination de la richesse d'un minerai de fer peut se faire, soit par voie sèche, soit par voie humide. L'essai par voie sèche, est une imitation en petit de l'opération du haut fourneau ; il donne les mêmes produits que celle-ci, savoir de la fonte de fer et du laitier. Il présente cet avantage que l'opérateur peut juger, par l'examen du petit culot de fonte obtenu dans l'essai, de la qualité de fonte que le minerai pourra donner dans le haut fourneau. Cependant, avant de faire l'essai par voie sèche, on exécute ordinairement sur le minerai quelques expériences préliminaires par voie humide ; elles déterminent plus nettement sa nature, et montrent en même temps quelles sont les proportions de castine qu'il convient d'ajouter au minerai pour obtenir un bon fondage.

Nous distinguerons en quatre classes, les minerais que l'on peut avoir à essayer : 1° les minerais qui renferment le fer à l'état de sesquioxyde hydraté ; 2° les minerais formés par le sesquioxyde anhydre ; 3° les minerais d'oxyde de fer magnétique ; 4° les minerais spathiques, c'est-à-dire formés par du carbonate de protoxyde de fer.

1° La première classe est de beaucoup la plus abondante en France ; on en fait l'essai complet de la manière suivante :

On calcine à la chaleur rouge 10 gr. de minerai dans un creuset de platine ; l'eau et l'acide carbonique se dégagent. Soit p le poids de la matière calcinée, $(10-p)$ représentera le poids de l'eau et de l'acide carbonique.

On traite ensuite, par de l'acide azotique très-faible, 10 autres grammes de minerai réduit en poudre fine ; cet acide ne dissout que les carbonates de chaux et de magnésie qui se trouvent dans la gangue. (Si celle-ci n'en renfermait pas, il n'y aurait pas d'effervescence, et il serait inutile d'attaquer le minerai par l'acide azotique faible.) Lorsque l'effervescence a cessé, même après l'addition d'une nouvelle quantité d'acide, on recueille le résidu sur un petit filtre, on le lave avec un peu d'eau, et on le calcine dans un creuset de platine. Soit p' le poids de ce résidu, $(10-p')$ représentera le poids de l'eau, de l'acide carbonique et de la chaux contenus dans le minerai ; par suite, $(p-p')$ sera le poids de la chaux.

Enfin, on attaque par de l'acide chlorhydrique concentré 10 gr. de minerai pulvérisé, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que le résidu soit complétement décoloré. Le quartz et l'argile restent seuls. On recueille le résidu sur un filtre, et on le pèse après calcination. Son

poids étant représenté par p'', nous aurons, pour la composition du minerai, en réunissant les résultats de toutes ces opérations :

Eau et acide carbonique...	$(10-p)$
Chaux..................	$(p-p')$
Quartz et argile..........	p''
Oxyde de fer et de manganèse (par différence)........	$10-(10-p)-(p-p')-p''=(p'-p'')$.

Si le minerai ne renferme que très-peu de manganèse, ce qu'il est facile de reconnaître à la couleur ocreuse de sa poussière (une petite quantité d'oxyde de manganèse donnant à la poussière une couleur brune), le poids $(p'-p'')$ représentera assez exactement le poids du sesquioxyde de fer anhydre du minerai, et, par suite, $\frac{350}{500}(p'-p'')$ sera le poids du fer métallique.

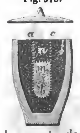
Il est facile maintenant d'opérer l'essai par voie sèche, dans les conditions les plus convenables. L'expérience a démontré que l'on obtenait la séparation la plus nette de la fonte, et un laitier bien fondu et presque exempt d'oxyde de fer, lorsque la gangue était composée d'argile et de carbonate de chaux, dans des proportions telles que le carbonate de chaux fût les $\frac{2}{3}$ de l'argile. On prend donc 10 gr. de minerai pulvérisé, on y ajoute une quantité de craie, ou de kaolin, telle, que la gangue présente la composition que nous venons d'indiquer. Le mélange est fait dans un mortier d'agate pour qu'il soit bien intime, puis introduit dans la cavité *abc* d'un creuset brasqué* (fig. 516). On tasse le minerai en *m* dans la cavité avec une baguette de verre arrondie, et on achève de remplir le creuset avec de la brasque. On lute le couvercle sur le creuset avec de l'argile; on dispose le creuset lui-même sur des fragments de brique réfractaire, ou sur des fromages en terre cuite, en l'assujet-

* La préparation d'un creuset brasqué exige quelques précautions que nous allons indiquer. La brasque est formée par du charbon de bois pilé et tamisé, que l'on mouille avec un peu d'eau pour lui donner une certaine consistance. On introduit la brasque dans un creuset d'argile réfractaire, et on la tasse fortement avec un pilon de bois. On est obligé d'ajouter la matière en plusieurs fois, parce qu'elle s'affaisse beaucoup par le battage; elle acquiert d'ailleurs de cette manière plus de compacité. Avant de mettre une nouvelle couche de brasque, il est important de gratter et de rayer avec un couteau la couche inférieure, dont la surface très-lisse ne s'incorporerait pas avec la couche suivante. Sans cette précaution, les deux couches se sépareraient pendant le chauffage, et il se formerait une fissure par laquelle les matières liquides pourraient s'infiltrer.

Lorsque le creuset est rempli par-dessus ses bords et que le charbon y a été bien tassé, on enlève avec un couteau la brasque qui dépasse les bords, et on creuse une cavité arrondie *abc* (fig. 516). On tasse la matière le long des parois, et l'on en rend les surfaces très-lisses à l'aide d'une forte tige de verre arrondie.

tissant avec de l'argile. Le creuset est chauffé dans un fourneau à vent ou dans une forge. La figure 517 représente la disposition d'un

Fig. 516.



fourneau à vent qui convient très-bien aux essais de fer; il est semblable au fourneau qui sert à la fusion de l'acier (§ 856), seulement, ses dimensions sont moindres. On peut disposer dans ce fourneau 4 creusets, et par suite faire 4 essais à la fois. On chauffe avec un mélange de parties égales de charbon de bois et de coke, en ayant soin d'élever la température graduellement, afin que les creusets puissent se dessécher lentement; le registre *r* permet de régler la marche de la combustion. Pendant le dernier quart d'heure on

Fig. 517.

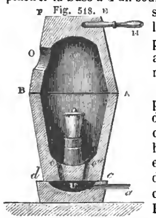
élève la température aussi haut que possible. L'opération dure en tout ¾ d'heure; après quoi, on enlève les creusets avec des tenailles, et on les laisse refroidir. Le culot bien fondu que l'on retire du creuset se compose d'un bouton de fonte, surmonté d'une scorie adhérente; on pèse le tout ensemble. On sépare ensuite le culot de fonte, on concasse le laitier pour s'assurer s'il ne renferme pas quelques globules métalliques, et on pèse le culot avec les globules.

Il est bon de remarquer que le métal pesé est à l'état de fonte, c'est-à-dire combiné avec une certaine quantité de carbone; son poids est, par conséquent, un peu trop fort. Mais cet excès de poids compense à peu près la petite quantité de fer qui reste toujours à l'état d'oxyde dans la scorie.

A la place du fourneau à vent de la figure 517, lequel n'existe que dans les laboratoires où l'on fait beaucoup d'essais de ce genre, on peut employer une forge ordinaire de maréchal. On forme alors, avec quelques briques réfractaires une espèce de foyer, au milieu duquel on dispose le creuset.

La figure 518 représente une petite forge portative, que l'on peut construire à peu de frais, et dans laquelle on fait très-bien les essais de fer. On la construit avec deux grands creusets réfractaires AB*cd*, ABEF. Le creuset supérieur, qui forme couvercle, est percé d'une large ouverture O, servant au chargement du combustible et à la sortie du vent. Le creuset inférieur est percé de trois trous o, *o'*, *o"*,

son fond pose sur une capsule U en terre cuite, dans laquelle on fait pénétrer la buse *a* d'un soufflet. Le petit creuset brasqué est disposé sur plusieurs fromages, sur lesquels il est luté avec de l'argile ; il se trouve ainsi à peu près au milieu du foyer. On chauffe avec du charbon de bois, ou avec un mélange de charbon de bois et de coke.


Fig. 518.

2° Lorsque le minerai est formé par du peroxyde de fer anhydre, on ne peut déterminer la proportion de gangue siliceuse par une attaque à l'acide chlorhydrique, parce que le peroxyde naturel est inattaquable par cet acide. L'acide ne dissout dans ce cas que le carbonate de chaux, qui peut être ainsi déterminé. Pour faire l'essai à la forge, on mêle au minerai $\frac{1}{3}$ environ de son poids d'un silicate fusible, de verre blanc par exemple, et on y ajoute une petite quantité de carbonate de chaux, pour éviter que la scorie trop siliceuse ne retienne de l'oxyde de fer. Après la fusion au feu de forge, on reconnaît, à l'aspect de la scorie, si l'essai a eu lieu dans des conditions convenables. Si la scorie renfermait beaucoup d'oxyde de fer, ce que l'on reconnaîtrait à sa couleur vert foncé, il faudrait recommencer l'essai, en augmentant la proportion de carbonate de chaux, ou en diminuan la quantité de verre ajoutée.

3° L'oxyde de fer magnétique naturel est difficilement attaquable par les acides, même concentrés ; on ne peut donc pas déterminer la proportion de gangue quartzeuse par une attaque à l'acide chlorhydrique. Il faut alors opérer comme dans le cas précédent, c'est-à-dire fondre immédiatement le minerai au feu de forge avec un mélange de verre blanc et de carbonate de chaux.

4° Le carbonate de protoxyde de fer naturel se change par la calcination en oxyde de fer magnétique ; la perte de poids que les minerais spathiques subissent par la chaleur, ne représente donc pas exactement l'eau et l'acide carbonique dégagés, puisque le protoxyde de fer absorbe une portion de l'oxygène de l'acide carbonique qu'il décompose. En traitant le minerai par de l'acide azotique faible, on dissout le carbonate de chaux, mais on dissout en même temps une certaine quantité de fer. On ne peut donc pas déterminer la chaux, comme dans le premier cas, et il devient nécessaire d'attaquer complétement le minerai par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, auquel on ajoute de l'acide azotique, pour faire passer

le fer à l'état de sesquioxyde. On évapore à sec à une douce chaleur, pour chasser le trop grand excès d'acide, et l'on reprend par l'eau, qui laisse pour résidu la gangue quartzeuse et argileuse. On sépare ensuite, successivement, dans la liqueur, le sesquioxyde de fer, le protoxyde de manganèse et la chaux, par les procédés que nous avons décrits (§ 803).

§ 859. Lorsque l'oxyde de fer se dissout facilement dans les acides, on peut déterminer exactement et très-rapidement, par voie humide, la quantité de fer qui existe dans un minerai. On fait bouillir 3 grammes de minerai, réduit en poudre fine, avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le résidu soit devenu incolore; on évapore pour chasser le trop grand excès d'acide, et l'on reprend par l'eau. Le résidu que l'on recueille sur un filtre, se compose de la gangue quartzeuse et argileuse; on le pèse. On verse ensuite, dans la liqueur, de la dissolution titrée de permanganate de potasse, avec les précautions qui ont été indiquées (§ 804), jusqu'à ce que la liqueur prenne une couleur rose permanente. D'après le volume de la dissolution de permanganate qu'il a fallu verser, on conclut la quantité de fer métallique qui se trouve dans les 3 grammes de minerai.

Si le minerai est du fer oligiste, ou de l'oxyde magnétique, on ne peut pas l'attaquer immédiatement par l'acide chlorhydrique; il faut le chauffer préalablement à une forte chaleur rouge, dans un creuset de platine, avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de soude, ou de bisulfate de potasse. Le peroxyde de fer perd ainsi son agrégation, et peut ensuite se dissoudre dans l'acide chlorhydrique.

Analyse des fontes et des aciers.

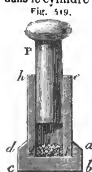
§ 860. Les fontes de fer sont des combinaisons du carbone avec le fer, mais il s'y trouve souvent, en outre, une certaine quantité de silicium, de soufre, de phosphore et de manganèse. Nous allons dire comment on parvient à doser successivement ces divers éléments.

Dosage du carbone.

§ 861. Les fontes grises se laissent limer facilement; ainsi on peut en détacher de la limaille fine à l'aide d'une lime fortement trempée. Les fontes blanches et le fine-métal sont, au contraire, fort durs; la lime ne les attaque pas; mais on peut les pulvériser dans un mortier. La figure 519 représente un petit appareil en acier fondu, dans lequel on opère facilement cette pulvérisation. Il se compose d'une capsule en acier *abcd*, dans laquelle on engage un cylindre *efgh*, exactement rempli par un piston en acier P. On place

dans le cylindre quelques fragments de fonte blanche concassée, on introduit le piston P, et appuyant la base *bc* sur une enclume, on frappe sur la tête du piston avec un marteau. Après un certain nombre de coups de marteau, on retire la matière concassée, et on la passe sur un tamis de soie. Les fragments qui restent sur le tamis sont de nouveau brisés dans l'appareil. On parvient, soit à la lime, soit par le procédé que nous venons de décrire, à réduire la fonte en poussière assez fine, pour qu'on puisse la soumettre facilement aux opérations que nous allons décrire.

Fig. 519.



On mêle 5 grammes de fonte pulvérisée avec 100 ou 120 gr. de chrômate de plomb; on met de côté $\frac{1}{4}$ du mélange, et l'on ajoute aux $\frac{3}{4}$ restants 5 gr. de chlorate de potasse que l'on mêle intimement. On introduit ce dernier mélange dans un tube bouché à un bout, semblable à ceux que l'on emploie pour faire la combustion des substances organiques par l'oxyde de cuivre, et, par-dessus, on ajoute le mélange qui ne renferme pas de chlorate de potasse. Le tube est dispose sur une grille en tôle, et l'on adapte à son extrémité un tube renfermant du chlorure de calcium, ou de la ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, pour retenir l'humidité abandonnée par les matières; on ajoute à la suite un appareil à boules renfermant une dissolution concentrée de potasse. L'appareil est donc disposé comme le montre la figure 279.

On commence par chauffer la partie antérieure du tube à combustion, celle qui ne renferme pas de chlorate de potasse; puis on approche lentement les charbons de la partie qui renferme du chlorate. La combustion de la fonte a lieu, en partie par l'oxygène du chrômate de plomb, en partie par l'oxygène que dégage le chlorate, et il se forme de l'acide carbonique qui se dissout dans l'appareil à boules. On ajoute successivement de nouveaux charbons, jusqu'à ce que l'on ait atteint l'extrémité du tube. L'excès de gaz oxygène provenant de la décomposition du chlorate se dégage en même temps à travers l'appareil; mais, avec un peu d'habitude, on modère assez facilement le dégagement du gaz pour n'avoir pas de projection à craindre. Il est bon de placer, à l'extrémité du tube à combustion, une petite quantité d'un mélange de chrômate de plomb et de chlorate de potasse; il dégage de l'oxygène pur, à la fin de l'expérience, et fait passer les dernières traces d'acide carbonique à travers l'appareil à boules. L'augmentation de poids de ce dernier appareil donne très-exactement l'acide carbonique provenant du

carbone de la fonte. Si la fonte renferme du soufre, celui-ci reste dans le tube à combustion à l'état de sulfate de plomb, et ne vient pas troubler le résultat de l'expérience.

Il est important de tasser le mélange dans le tube à combustion, de façon qu'il reste un espace libre à la partie supérieure du tube; autrement il serait à craindre que le chrômate de plomb, qui devient pâteux et se boursoufle un peu, ne vînt à obstruer le tube, ce qui pourrait occasionner une explosion.

Le même procédé s'applique nécessairement à la détermination du carbone qui existe dans les aciers et dans le fer ductile.

On parvient également à doser exactement le carbone contenu dans les fontes et dans les aciers, en faisant réagir ces substances lentement sur du chlorure d'argent. A cet effet, on fond dans une capsule de porcelaine 30 à 40 grammes de chlorure d'argent, par-dessus lesquels on pose un fragment de fonte ou d'acier, du poids de 5 gr. environ, et que l'on a pesé exactement, puis on verse de l'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le chlorure d'argent se décompose successivement, il se forme du protochlorure de fer et le carbone devient libre; mais la réaction est très-lente, et il faut souvent plusieurs semaines avant qu'elle soit complète. Il reste, à la fin, une masse spongieuse de carbone et d'acide silicique. On la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout les dernières traces de fer. On recueille le précipité sur un filtre et on le pèse après une forte dessiccation, ou mieux, après l'avoir calciné dans un courant de gaz hydrogène. Son poids est celui du carbone et de l'acide silicique réunis. On le soumet ensuite à un grillage dans une capsule de platine; le carbone brûle, et il ne reste plus que l'acide silicique, que l'on pèse. Le poids du carbone se déduit par différence.

On peut remplacer le chlorure d'argent par une dissolution de chlorure de cuivre. La fonte est alors attaquée plus rapidement, mais il se dégage toujours une petite quantité de gaz carburé, de sorte que le dosage du carbone est un peu trop faible.

§ 862. Nous avons vu que le carbone pouvait exister dans les fontes sous deux états: 1° à l'état de carbone combiné, comme dans les fontes blanches et dans les aciers; 2° à l'état de petites lamelles graphiteuses isolées, comme on en rencontre dans les fontes grises. Il est de la plus haute importance de distinguer ces deux états du carbone, car ils influent d'une manière prépondérante sur la nature des fontes; ces deux états du carbone sont d'ailleurs facilement déterminés par l'analyse. En effet, quand on attaque une fonte blanche, ou de l'acier, par de l'acide chlorhydrique, le métal se dissout

avec un dégagement de gaz hydrogène qui répand une odeur très-fétide. Ce gaz renferme des proportions notables d'hydrogène carboné gazeux, et des vapeurs de certains hydrogènes carbonés liquides qui n'ont pas encore été étudiés. Tout le carbone de la fonte disparaît dans ces produits hydrogénés, et le résidu se compose seulement de l'acide silicique qui a été produit par le silicium de la fonte. Si, au contraire, on attaque une fonte grise par l'acide chlorhydrique, le gaz qui se dégage répand encore une odeur fétide; le carbone qui était en combinaison intime avec le fer se change en carbures d'hydrogène gazeux ou liquide : mais le carbone qui s'y trouvait isolé à l'état de graphite reste intact avec l'acide silicique.

On recueille le résidu sur un petit filtre, et, après l'avoir bien lavé, on le laisse sécher. On passe ensuite sur le filtre un peu d'éther, qui dissout ce qui pouvait rester d'huile. On sèche de nouveau à une température supérieure à 100°, et on pèse le résidu : on obtient ainsi le poids de l'acide silicique et du graphite réunis. On chauffe la matière dans une capsule en platine au contact de l'air; ou mieux, dans un courant d'oxygène; le graphite se brûle, et l'on pèse le résidu qui se compose de l'acide silicique seul. Si l'on retranche du poids total de carbone trouvé par la combustion de la fonte, le poids de graphite que l'on vient de déterminer, on obtient le poids du carbone combiné.

Dosage du silicium.

§ 863. On dose le silicium des fontes en dissolvant celles-ci dans l'acide chlorhydrique; le silicium se change en acide silicique gélatineux. On évapore la liqueur à sec pour rendre la silice insoluble, on reprend par l'eau, et on recueille le résidu sur un filtre. On pèse la silice après l'avoir calcinée au rouge sombre, et l'on en déduit le poids du silicium.

Il arrive souvent que la fonte renferme des parcelles de laitier interposées, de sorte que le résidu se compose non-seulement de l'acide silicique fourni par le silicium de la fonte, mais encore du laitier disséminé et qui a pu être plus ou moins altéré par l'acide chlorhydrique. Les laitiers des fourneaux au charbon de bois sont en général inattaquables par cet acide; mais les laitiers des fourneaux au coke en sont attaqués plus ou moins complétement. En traitant la fonte pulvérisée par de l'acide chlorhydrique affaibli, on parvient à dissoudre le fer complétement, sans attaquer sensiblement le laitier. Le résidu se compose donc de silice gélatineuse et de laitier; on le traite par une dissolution de potasse caustique, qui dissout la silice

et laisse le laitier. On connaît ainsi exactement l'acide silicique qui a été fourni par le silicium de la fonte.

Dosage du soufre.

§ 864. On attaque la fonte par l'eau régale ; le fer se dissout à l'état de perchlorure de fer, et le soufre se change en acide sulfurique. On étend d'eau la liqueur, et l'on y verse une dissolution de chlorure de baryum, qui donne un précipité de sulfate de baryte, duquel on déduit le poids de soufre qui existait dans la fonte.

Dosage du phosphore.

§ 865. On attaque la fonte par l'eau régale, on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide, puis on reprend par l'eau. La liqueur renferme le phosphore à l'état d'acide phosphorique ; on y verse un excès de sulfhydrate de sulfure de potassium, et on laisse digérer pendant plusieurs heures, à une température voisine de 100°. Le fer, le manganèse sont précipités à l'état de sulfures, que l'on sépare par filtration. La liqueur renferme l'acide phosphorique ; on décompose le sulfure alcalin qui s'y trouve, par un léger excès d'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir la liqueur pour chasser l'hydrogène sulfuré. On pèse alors très-exactement 1 décigramme de fil de fer de clavecin, on le dissout dans l'eau régale, et on verse dans la dissolution le perchlorure de fer qu'on en a obtenu. On verse ensuite dans la liqueur un excès d'ammoniaque, le fer ajouté se précipite complétement à l'état de sesquioxyde hydraté, mais il entraîne avec lui tout l'acide phosphorique qui existait dans la liqueur, et qui se précipite à l'état de sous-phosphate de sesquioxyde de fer. On pèse ce précipité, après calcination au contact de l'air ; et si l'on en retranche 0gr,143, poids du sesquioxyde de fer, donné par 0gr,100 de fer métallique, on a le poids de l'acide phosphorique, d'où l'on déduit le poids du phosphore qui existait dans la fonte.

On peut faire le même dosage d'une autre manière : après avoir dissous la fonte dans l'acide chlorhydrique, on filtre la liqueur et on y ajoute un excès d'acétate de soude. Il se forme du chlorure de sodium et l'acide acétique reste libre. Or, le sesquioxyde de fer forme avec l'acide phosphorique un phosphate $Fe^2O^3.PhO^5$, insoluble dans l'acide acétique. L'acide phosphorique se combine donc avec la quantité convenable de sesquioxyde de fer, pour former le phosphate $Fe^2O^3.PhO^5$, qui se précipite. On recueille ce précipité sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante, et on le pèse après calcination. On peut aussi redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydri-

que, faire bouillir la liqueur avec du sulfate de soude, pour amener le perchlorure de fer à l'état de protochlorure; puis verser dans la liqueur la dissolution titrée de permanganate de potasse, afin de déterminer la quantité de fer qu'elle renferme. On en déduit ensuite facilement le poids de l'acide phosphorique, et, par suite, celui du phosphore contenu dans la fonte.

Dosage du manganèse.

§ 866. Le manganèse contenu dans les fontes se dose facilement par les procédés que nous avons décrits (§ 803).

Analyse des laitiers et des scories de forge.

§ 867. Les laitiers sont formés principalement par des silicates d'alumine et de chaux; mais ils renferment souvent, en outre, de petites quantités de silicates de fer et de manganèse. Les diverses scories qui proviennent de l'affinage de la fonte, sont composées de silicates de fer et de manganèse; mais elles peuvent contenir, en outre, de petites quantités de silicates d'alumine, de chaux et de potasse, provenant des cendrès du combustible. Les scories de forge sont facilement attaquables par l'acide chlorhydrique concentré. La plupart des laitiers ne sont pas attaqués par cet acide. L'analyse de ces produits se fait par les procédés que nous avons décrits pour l'analyse des verres (§ 704); seulement, pour les scories de forge, il est inutile de faire des attaques par le carbonate de soude et par l'acide fluorhydrique, puisque la matière est attaquée immédiatement par l'acide chlorhydrique.

REMARQUES SUR LA COMPOSITION DES FERS, DES ACIERS ET DES FONTES.

§ 868. On entend par *dureté* du fer forgé la résistance qu'il oppose lorsqu'on veut le rayer, le couper, le forer, ou lorsqu'on le frappe à froid avec le marteau. Cette propriété est très-variable dans les fers qui proviennent des diverses usines. Le fer qui reçoit facilement, à froid, l'impression du marteau, est d'ordinaire flexible et tenace, mais, quoique d'une qualité excellente, il ne peut servir avantageusement à tous les usages; on lui préfère, en général, celui qui est à la fois tenace et dur. Le meilleur fer est celui qui possède une grande dureté, mais sans aigreur, c'est-à-dire sans se fendiller facilement par le choc.

On donne le nom de *fers rouverins* aux fers qui se brisent, ou se gercent facilement à chaud. Ce défaut est ordinairement produit par

une petite quantité de soufre. Il suffit de $\frac{1}{10000}$ de soufre pour rendre le fer un peu rouverin.

Le phosphore rend le fer cassant à froid, mais il faut que sa proportion s'élève à 0,5 pour 100 ; quand elle est moindre, elle rend seulement le métal plus dur, et le fer conserve une bonne qualité.

Le fer ductile peut renfermer jusqu'à 0,25 pour 100 de carbone, sans jouir de la propriété de durcir notablement par la trempe, propriété que nous regardons comme caractéristique de l'acier (§ 857). Lorsque le carbone combiné s'élève à 0,60 pour 100, le métal est devenu du fer aciéreux ; après la trempe, il fait feu au briquet. Au reste, la quantité de carbone qui rend un fer aciéreux est variable selon la pureté de ce métal. Il en faut une proportion plus grande pour le fer très-pur, que pour celui qui renferme de petites quantés de soufre et de phosphore.

Les aciers, raffinés par corroyage, qui présentent, à la fois, une dureté et une résistance convenables pour les instruments tranchants, renferment de 1,0 à 1,5 pour 100 de carbone. Lorsque la proportion de carbone devient plus considérable, l'acier prend plus de dureté, mais il perd en ténacité et surtout en soudabilité. De l'acier renfermant 1,75 pour 100 de carbone, ne se laisse plus souder à aucune température.

Lorsque le fer est combiné avec 2 pour 100 de carbone, il ne se laisse plus forger sous le marteau. On peut regarder cette propriété comme distinguant l'acier de la fonte; par suite, les combinaisons du fer avec des proportions de carbone plus considérables que 1,9, ne sont plus des aciers, mais des fontes.

L'acier fondu qui renferme de 1,9 à 2 pour 100 de carbone, ne se laisse plus forger; mais il n'abandonne jamais de graphite, même par un refroidissement très-lent. C'est seulement lorsque le fer est combiné avec au moins 2,5 pour 100 de carbone, que du graphite se sépare par un refroidissement lent.

Les propriétés de la fonte ne dépendent pas tant de la quantité totale de carbone contenue, que de celle qui existe en combinaison intime. La fonte grise ne renferme le plus souvent que 2 ou 2,5 pour 100 de carbone combiné; le reste du carbone y est disséminé sous la forme de paillettes graphiteuses. La fonte grise demande, pour se fondre, une température plus élevée que la fonte blanche; elle passe presque brusquement de l'état liquide à l'état solide, tandis que la fonte blanche passe par l'état pâteux. C'est probablement à cause de cette propriété que la fonte blanche est plus facile à affiner qu'une fonte grise qui renferme la même quantité de carbone, et qu'il y a avantage à obtenir la fonte à l'état de fonte blanche, quand on la

destine à l'affinage. Aussi, cherche-t-on à obtenir toujours de la fonte blanche pour l'affinage, quand la pureté des minerais et du combustible le permet; car nous avons déjà dit (§ 826), qu'avec des minerais et du combustible impurs, on est obligé d'élever beaucoup la température du haut fourneau, ce qui donne de la fonte grise, à moins qu'on ne refroidisse celle-ci brusquement au sortir du fourneau.

La fonte grise se change en fonte blanche par un refroidissement subit. La fonte blanche passe à l'état de fonte grise par une plus haute température et par un refroidissement lent.

CHRÔME.

Équivalent = 328,0.

§ 869. On obtient le chrôme* combiné avec une certaine quantité de carbone, en chauffant au feu de forge, dans un creuset brasqué, un mélange intime de sesquioxyde de chrôme et de 15 à 20 pour 100 de charbon. Le métal carburé reste sous la forme d'un culot agrégé, mais poreux, car il n'a pas atteint la température de sa fusion. On réduit cette masse métallique en poudre fine dans un mortier d'acier, on la mêle intimement avec quelques centièmes d'oxyde vert de chrôme, et on tasse le mélange dans un creuset de porcelaine que l'on recouvre exactement de son couvercle. Ce creuset est disposé dans un second creuset de terre, brasqué, et l'on chauffe à la plus haute température que l'on puisse produire au feu de forge. Le carbone du chrôme carburé est brûlé par l'oxygène de l'oxyde, et on obtient un métal plus pur, sous forme d'une masse grise agglutinée. Ce métal est fragile, on peut cependant le polir, et il prend alors un bel éclat métallique. Il est fort dur et raye facilement le verre. Sa densité est de 6,0 environ. Il ne s'oxyde pas à l'air sec, à la température ordinaire; mais quand on le chauffe au rouge sombre, il se combine facilement avec l'oxygène. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique étendu, avec dégagement de gaz hydrogène.

On obtient le chrôme métallique pur, mais sous forme d'une poudre gris foncé, en décomposant par le potassium le sesquichlorure de chrôme violet. Ce métal pulvérulent est très-oxydable. Chauffé au contact de l'air, il prend feu avant le rouge sombre, et se change en oxyde de chrôme vert.

COMBINAISONS DU CHRÔME AVEC L'OXYGÈNE

§ 870. Le chrôme forme un grand nombre de combinaisons avec l'oxygène :

1° Le protoxyde, CrO, isomorphe avec le protoxyde de fer FeO;

2° Le sesquioxyde, Cr^2O^3, isomorphe avec l'alumine et avec le sesquioxyde de fer, Fe^2O^3;

3° Un oxyde, Cr^3O^4, intermédiaire entre les deux premiers, et qui correspond à l'oxyde de fer magnétique, $FeO.Fe^2O^3$; de sorte que sa formule doit être écrite $CrO.Cr^2O^3$;

* Découvert en 1797 par Vauquelin.

4° L'acide chrômique, CrO^3, qui correspond à l'acide ferrique, FeO^3, et à l'acide manganique, MnO^3;

5° Un oxyde intermédiaire, CrO^2, mais qui doit être considéré comme une combinaison d'acide chrômique et de protoxyde de chrôme, $CrO.CrO^3$;

6° Enfin, un acide perchrômique, Cr^2O^7, correspondant à l'acide permanganique, Mn^2O^7.

Protoxyde de chrôme, CrO.

§ 871. Le protoxyde de chrôme s'obtient en versant de la potasse caustique dans une dissolution bleue de protochlorure de chrôme; il se forme un précipité brun foncé, qui est un hydrate de protoxyde. Mais ce corps a une telle affinité pour l'oxygène, qu'il décompose l'eau aussitôt qu'il est mis en liberté; de l'hydrogène se dégage et l'hydrate de protoxyde se transforme en une poudre, couleur de tabac d'Espagne, qui est l'hydrate d'un *oxyde défini*, Cr^3O^4, correspondant à l'oxyde de fer magnétique, et qui doit prendre par conséquent la formule $CrO.Cr^2O^3$. Cette transformation a lieu en très-peu de temps, à la température de l'ébullition de l'eau. L'hydrate d'oxyde de chrôme, $CrO.Cr^2O^3$, chauffé dans un tube fermé, se transforme en oxyde vert, Cr^2O^3, avec dégagement de gaz hydrogène.

La composition du protoxyde de chrôme n'a pas pu être déterminée directement; elle a été déduite de l'analyse du protochlorure de chrôme. Cet oxyde renferme :

1 éq.	chrôme	328,0	76,64
1 »	oxygene	100,0	23,36
1 »	protoxyde	428,0	100,00

Sesquioxyde de chrôme, Cr^2O^3.

§ 872. Le sesquioxyde de chrôme, Cr^2O^3, se prépare par un grand nombre de procédés :

1° En chauffant du chrômate d'oxydule de mercure, $Hg^2O.CrO^3$; de l'oxygène se dégage, le mercure distille, et le sesquioxyde de chrôme reste sous la forme d'une poudre vert foncé :

$$2(Hg^2O.CrO^3) = Cr^2O^3 + 4Hg + 5O;$$

2° On chauffe dans un creuset un mélange de :

1 partie bichrômate de potasse;
1 ½ » sel ammoniac;
1 » carbonate de potasse.



Il se forme du chlorure de potassium et de l'oxyde de chrôme; l'oxygène, abandonné par l'acide chrômique, s'est combiné avec l'hydrogène de l'ammoniaque :

$$KO.2CrO^3 + KO.CO^2 + 2(AzH^3.HCl) = 2KCl + Cr^2O^3 + 5HO + Az + AzH^3.CO^2.$$

En reprenant par l'eau, on dissout le chlorure de potassium, et le sesquioxyde de chrôme reste à l'état de pureté;

3° On chauffe à une température ménagée, dans un creuset de terre ou dans une cornue, 2 parties de bichrômate de potasse et 1 partie de soufre. Le soufre forme, avec l'oxygène abandonné par l'acide chrômique, de l'acide sulfurique qui se combine avec la potasse :

$$KO.2CrO^3 + S = Cr^2O^3 + KO.SO^3.$$

Mais on est obligé de mettre un excès de soufre, parce qu'une partie de ce corps se volatilise, sans réagir sur le chrômate. En reprenant par l'eau, l'oxyde de chrôme reste souvent mélangé d'une petite quantité de soufre; on le chauffe au contact de l'air, pour chasser le soufre à l'état d'acide sulfureux;

4° On calcine du bichrômate de potasse dans un creuset brasqué; il se forme du carbonate de potasse qu'on enlève par l'eau, et du sesquioxyde de chrôme :

$$2(KO.2CrO^3) + 3C = 2(KO.CO^2) + CO^2 + 2Cr^2O^3;$$

5° On chauffe du bichrômate de potasse à une forte chaleur blanche; la moitié de l'acide chrômique est décomposé en sesquioxyde de chrôme et en oxygène, et il se forme du chrômate neutre de potasse, qu'on enlève par l'eau :

$$2(KO.2CrO^3) = Cr^2O^3 + 3O + 2(KO.Cr,O^3).$$

Le sesquioxyde de chrôme se présente dans ce cas sous la forme de lamelles cristallines;

6° En chauffant le chrômate de potasse à la chaleur rouge, dans un courant de chlore, il se forme du chlorure de potassium; l'acide chrômique se décompose en sesquioxyde de chrôme et en oxygène:

$$2(KO.CrO^3) + 2Cl = 2KCl + Cr^2O^3 + 3O.$$

Le sesquioxyde de chrôme, ainsi préparé, se présente sous la forme de lamelles cristallines vertes ;

7° Enfin, on obtient le sesquioxyde de chrôme, sous la forme de petits cristaux rhomboédriques, isomorphes avec l'alumine cristal-



lisée naturelle ou corindon, en faisant passer à travers un tube chauffé, un liquide volatil rouge, que nous décrirons sous le nom d'*acide chlorochromique*, et qui a pour formule CrO^2Cl,

$$2CrO^2Cl = Cr^2O^3 + 2Cl + O.$$

Les cristaux qui se déposent sur les parois du tube prennent souvent un développement de 1 à 2 millimètres. Ils sont très-brillants et d'une couleur verte tellement foncée, qu'ils paraissent presque noirs. Ils sont aussi durs que le corindon, et rayent facilement le verre. Leur densité est de 5,21.

Le sesquioxyde de chrôme est indécomposable par la chaleur. L'hydrogène ne le réduit pas même à la plus haute température de nos fourneaux de laboratoire. Le charbon le décompose au feu de forge, mais seulement lorsqu'il est intimement mélangé avec l'oxyde. Le soufre en vapeur n'exerce pas sur lui d'action à la chaleur blanche ; mais le sulfure de carbone le décompose à cette température, et le transforme en sulfure de chrôme.

Le sesquioxyde de chrôme colore les fondants en vert ; nous avons vu que cet oxyde était employé pour la peinture sur verre et sur porcelaine. On prépare également avec le chrôme une couleur rouge, le *pink-color*, que les Anglais ont appliquée les premiers sur la faïence. On l'obtient en chauffant au rouge un mélange intime de 100 parties d'acide stannique, 34 de craie, et de 3 ou 4 de chrômate de potasse, et traitant ensuite par l'acide chlorhydrique faible la matière pulvérisée jusqu'à ce qu'elle ait pris une belle nuance rose. Il est probable que le principe colorant de cette substance est un oxyde de chrôme supérieur au sesquioxyde.

Fortement calciné, il ne se combine que très-difficilement avec les acides, même concentrés. Pour obtenir les sels de cet oxyde, il faut dissoudre son hydrate dans les acides.

Pour préparer l'hydrate de sesquioxyde de chrôme, on précipite une dissolution de sesquichlorure de chrôme par l'ammoniaque ; il se forme un précipité d'un gris bleuâtre, gélatineux, qu'il faut laver à l'eau bouillante. On obtient le sesquichlorure de chrôme qui sert à cette préparation, en décomposant du bichrômate de potasse par l'acide sulfureux, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. A cet effet, on fait passer un courant de gaz acide sulfureux à travers une dissolution chaude et concentrée de bichrômate de potasse, mêlée d'acide chlorhydrique. La liqueur bientôt change de couleur ; elle devient d'abord brune, et finit par prendre une couleur d'un beau vert-émeraude. La réaction est terminée lorsque la liqueur exhale encore une forte odeur d'acide sulfureux, après avoir été

abandonnée à elle-même pendant plusieurs heures dans un flacon bouché.

L'hydrate de sesquioxyde de chrôme se dissout facilement dans les acides. Chauffé modérément, il perd son eau en conservant la propriété de se combiner facilement avec les acides; mais, si on élève davantage la température, la matière devient tout à coup incandescente avant la chaleur rouge, et, après cette incandescence, l'oxyde est devenu presque insoluble dans les acides.

§ 873. Le sesquioxyde de chrôme peut se combiner avec les bases fortes. On trouve dans la nature une de ces combinaisons, qui est très-importante, car c'est le minerai ordinaire du chrôme. Cette combinaison est formée de sesquioxyde de chrôme et de protoxyde de fer; sa formule est $FeO.Cr^2O^3$, les minéralogistes lui donnent le nom de *fer chrômé*. Le fer chrômé a été rencontré quelquefois cristallisé. Ses cristaux sont des octaèdres réguliers, présentant, par conséquent, la même forme que l'oxyde de fer magnétique, franklinite, $FeO.Fe^2O^3$, et que le spinelle, $MgO.Al^2O^3$, qui ont des formules semblables. Le plus souvent, le fer chrômé forme des masses compactes, d'un gris foncé et d'un éclat gras; ses gisements sont semblables à ceux de l'oxyde de fer magnétique. Les principales mines de fer chrômé sont en Suède, dans l'Oural, et aux États-Unis, dans les environs de Baltimore. On en a exploité en France, dans le département du Var; mais la mine paraît à peu près épuisée.

Acide chrômique, CrO^3.

§ 874. Pour préparer l'acide chrômique, on ajoute à une dissolution de bichrômate de potasse, saturée à la température de 50 à 60°, une fois et demie son volume d'acide sulfurique, que l'on verse successivement et par petites portions. Il se forme du bisulfate de potasse qui reste en dissolution, et la liqueur laisse déposer, pendant le refroidissement, de longues aiguilles rouges d'acide chrômique. Lorsque la dissolution est refroidie, on décante la liqueur acide, et on laisse égoutter les cristaux dans un entonnoir bouché avec de l'amiante; puis on les étend sur de la porcelaine dégourdie, qui absorbe le reste du liquide. Pour les purifier, on les dissout dans l'eau, on traite la liqueur par une petite quantité de chrômate de baryte, qui se combine avec l'acide sulfurique, et on évapore dans le vide la liqueur filtrée.

L'acide chrômique a une belle couleur rouge à la température ordinaire; il devient presque noir quand on le chauffe. Il se décompose avant la chaleur rouge en sesquioxyde de chrôme et en oxy-



gène. L'acide chrômique est très-soluble et déliquescent, il donne une dissolution d'un jaune orangé.

L'acide chrômique est un oxydant très-énergique. Si l'on projette quelques gouttes d'alcool absolu sur de l'acide chrômique, celui-ci est transformé brusquement en sesquioxyde de chrôme, avec un tel dégagement de chaleur que, souvent, l'alcool s'enflamme. L'acide sulfurique concentré décompose à chaud l'acide chrômique, de l'oxygène se dégage, et il se forme du sulfate de sesquioxyde de chrôme. On prépare quelquefois l'oxygène dans les laboratoires, en chauffant des poids égaux de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique concentré. L'acide chlorhydrique transforme l'acide chrômique en sesquichlorure de chrôme, avec dégagement de chlore :

$$2CrO^3 + 6HCl = Cr^2Cl^3 + 6HO + 3Cl.$$

§ 875. L'acide chrômique paraît pouvoir se combiner en plusieurs proportions avec le sesquioxyde de chrôme. Si l'on traite une dissolution de bichrômate de potasse par l'acide sulfureux, jusqu'à ce qu'elle ait pris une couleur brune, et, si l'on verse à ce moment de l'ammoniaque dans la liqueur, on obtient un précipité ocreux, que l'eau chaude décompose à la longue en acide chrômique qui se dissout, et en hydrate de sesquioxyde de chrôme qui reste. On obtient une combinaison semblable en décomposant l'azotate de chrôme par une chaleur ménagée; il reste une masse spongieuse, brune, dont la combinaison est représentée par CrO^2, mais à laquelle on donne la formule $Cr^2O^3.CrO^3$.

Acide perchrômique.

§ 876. En traitant l'acide chrômique par de l'eau oxygénée, on obtient une dissolution d'un beau bleu. La liqueur, agitée avec de l'éther, se décolore, en abandonnant la combinaison bleue à l'éther. On n'a pas réussi jusqu'à présent à isoler ce composé qui est très-peu stable, ni même à l'obtenir combiné avec les bases minérales On suppose qu'il a pour formule Cr^2O^7.

Sels formés par le protoxyde de chrôme.

§ 877. Le protoxyde de chrôme, CrO, est une base puissante; on ne l'a combinée cependant qu'à un très-petit nombre d'acides, vu la difficulté de l'obtenir pure et la facile altérabilité des sels eux-mêmes, qui absorbent promptement l'oxygène à l'air, et se trans-

forment en sels de sesquioxyde. On ne connaît encore que l'acétate de protoxyde de chrôme et le sulfate double de protoxyde de chrôme et de potasse. Pour constater les caractères distinctifs des sels de protoxyde de chrôme, il faut avoir recours au protochlorure de chrôme. Ces combinaisons se reconnaissent aux réactions suivantes :

La potasse caustique donne d'abord un précipité brun foncé d'hydrate de protoxyde, mais qui se transforme immédiatement en hydrate brun clair d'oxyde magnétique, avec dégagement de gaz hydrogène. L'hydrogène sulfuré ne les précipite pas. Les sulfhydrates donnent un précipité noir. Le bichlorure de mercure donne un précipité blanc de protochlorure de mercure. Enfin, les réactifs oxydants, tels que le chlore, l'acide azotique, etc., changent immédiatement les sels de protoxyde de chrôme en sels de sesquioxyde.

Sels formés par le sesquioxyde de chrôme.

§ 878. Le sesquioxyde de chrôme est une base faible, analogue au sesquioxyde de fer. Les sels formés par cet oxyde peuvent exister sous deux modifications différentes, qui se distinguent par leurs couleurs. La première modification est violette, la seconde est verte. Plusieurs acides produisent les deux modifications ; avec d'autres on n'a obtenu jusqu'ici que la modification verte, ou la modification violette.

On connaît un sulfate vert et un sulfate violet. L'ammoniaque forme, dans les dissolutions de ces deux sels, des précipités qui se distinguent par leurs nuances. Le précipité donné par le sulfate vert est gris bleuâtre ; en se dissolvant dans l'acide sulfurique il produit une liqueur verte. Le précipité fourni par la modification violette est d'un gris verdâtre ; il reproduit une dissolution verte, quand on le traite par l'acide sulfurique.

La potasse et la soude donnent des précipités gris bleuâtre, ou gris verdâtre, qui se dissolvent dans un excès d'alcali, en formant une liqueur verte. La liqueur se décolore par l'ébullition, et l'oxyde hydraté se précipite de nouveau.

Les carbonates alcalins donnent un précipité verdâtre, qui se dissout sensiblement dans un excès de réactif.

L'acide sulfhydrique ne précipite pas les sels de sesquioxyde de chrôme. Les sulfhydrates en précipitent de l'hydrate de sesquioxyde.

Les sels de sesquioxyde de chrôme, de même que les sels de protoxyde, fondus avec du borax, produisent un verre d'une couleur verte caractéristique. Fondus avec les carbonates alcalins, ou mieux, avec les azotates, ils forment des chrômates alcalins, qui se

reconnaissent aux dissolutions jaunes qu'ils produisent, et à leur grande puissance colorante.

Azotates de sesquioxyde de chrôme.

§ 879. L'hydrate de sesquioxyde de chrôme se dissout immédiatement dans l'acide azotique, et fournit une dissolution verte qui laisse, après évaporation, un sel vert, très-soluble. Cet azotate se décompose facilement par la chaleur. A une température modérée, il donne une matière brune qu'on regarde comme un chrômate de sesquioxyde de chrôme, $Cr^2O^3.CrO^3$.

Sulfates de sesquioxyde de chrôme.

§ 880. Le sulfate neutre de sesquioxyde de chrôme, $Cr^2O^3.3SO^3$, a été obtenu avec trois couleurs différentes : le violet, le vert et le rouge. Ces couleurs paraissent correspondre à trois modifications du sel. On obtient le *sulfate violet*, en abandonnant pendant plusieurs semaines, dans un flacon mal bouché, 8 parties d'hydrate de sesquioxyde de chrôme desséché à 100°, et 8 à 10 parties d'acide sulfurique concentré. La dissolution, qui est d'abord verte, bleuit successivement, et, au bout de quelque temps, il s'en dépose une masse cristalline d'un bleu verdâtre. On dissout cette matière dans l'eau, et on ajoute de l'alcool, qui détermine un précipité cristallin d'un bleu violet. On dissout ce précipité dans de l'alcool très-faible, et on abandonne la liqueur à elle-même. Il se dépose à la longue des petits octaèdres réguliers, qui ont pour formule $Cr^2O^3.3SO^3+15HO$.

On prépare le *sulfate vert*, en dissolvant le sesquioxyde de chrôme, à une température de 50 à 60°, dans de l'acide sulfurique concentré. On l'obtient également en faisant bouillir la dissolution du sulfate violet. La liqueur, évaporée rapidement, donne un sel cristallin vert, qui présente la même composition que le sulfate violet. Le sulfate vert se dissout facilement dans l'alcool et produit une liqueur bleue, tandis que le sulfate violet y est insoluble. Le sulfate violet et le sulfate vert se distinguent également par plusieurs réactions chimiques. Ainsi, la dissolution du sulfate vert n'est pas complétement décomposée à froid par les sels solubles de baryte ; la décomposition n'est complète que si l'on porte la liqueur à l'ébullition. La dissolution du sulfate violet laisse, au contraire, précipité à froid tout son acide sulfurique par les sels de baryte.

Si l'on chauffe le sulfate violet ou le sulfate vert à une température de 200°, avec un excès d'acide sulfurique, on obtient une masse

d'un jaune clair, qui laisse pour résidu du sulfate neutre de chrôme de *couleur rouge* après l'évaporation de l'excès d'acide. Ce sulfate anhydre est insoluble dans l'eau. Il se dissout difficilement, même dans les liqueurs acides.

Aluns de chrôme.

§ 881. Le sulfate de sesquioxyde de chrôme est isomorphe avec le sulfate d'alumine; il peut remplacer ce dernier sel dans les aluns. Les aluns de chrôme cristallisables renferment la modification violette du sulfate de chrôme. On connaît trois de ces aluns, qui donnent de beaux cristaux :

L'alun potassique...	$Cr^2O^3.3SO^3+KO.SO^3+24HO$;
L'alun sodique.....	$Cr^2O^3.3SO^3+NaO.SO^3+24HO$;
L'alun ammoniacal..	$Cr^2O^3.3SO^3+(AzH^3.HO).SO^3+24HO$.

On prépare l'*alun de chrôme potassique* en chauffant légèrement un mélange de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique dissous dans l'eau, avec un corps réducteur, tel que le sucre, l'alcool, etc.; ou en faisant passer à travers la liqueur un courant d'acide sulfureux. La dissolution abandonne, par l'évaporation spontanée, ou même par refroidissement si elle est suffisamment concentrée, de gros cristaux d'un rouge violet foncé. Ces cristaux sont des octaèdres réguliers comme l'alun ordinaire. Ils se dissolvent facilement dans l'eau, mais ils sont insolubles dans l'alcool. La dissolution est d'un violet sale. Si on la chauffe jusqu'à 80°, elle devient verte, et ne donne plus de cristaux d'alun par évaporation. La liqueur évaporée laisse alors comme résidu une masse non cristalline, qui est encore un sulfate double de chrôme et de potasse, mais qui ne présente plus aucun des caractères de l'alun de chrôme potassique. Les dissolutions de sulfate de chrôme vert donnent le même produit vert quand on les évapore avec le sulfate de potasse.

Chrômates.

§ 882. L'acide chrômique se combine avec presque toutes les bases; il forme, avec les alcalis des sels qui cristallisent très-bien, et qui sont isomorphes avec les sulfates correspondants. Les chrômates de strontiane, de chaux et de magnésie, sont solubles; les autres chrômates métalliques sont insolubles, ou très-peu solubles.

L'acide chrômique forme avec les alcalis deux séries de sels, les chrômates neutres, et les bichrômates. Les chrômates neutres ont

une couleur jaune clair ; les bichrômates sont rouge orangé. Les chrômates solubles se distinguent facilement ; d'abord, par leur couleur qui est très-prononcée, même dans des dissolutions très-étendues ; ensuite, par les couleurs caractéristiques des précipités qu'ils donnent avec divers sels métalliques. Ils précipitent les sels de plomb et de bismuth en jaune, les sels de mercure en rouge clair, les sels d'argent en rouge foncé. Les chrômates, chauffés avec de l'acide chlorhydrique concentré, donnent une dissolution verte de sesquichlorure de chrôme.

Chrômates de potasse.

§ 883. Les combinaisons de l'acide chrômique avec la potasse sont les produits les plus importants du chrôme, on en emploie de grandes quantités pour la teinture et les toiles peintes. Les chrômates de potasse se préparent directement avec le minerai de chrôme, c'est-à-dire avec le fer chrômé. Le minerai de chrôme, purifié par le lavage renferme toujours une certaine quantité de minéraux quartzeux et alumineux. On chauffe, dans un fourneau à réverbère, le fer chrômé réduit en poudre fine, avec du carbonate de potasse auquel on ajoute quelquefois de l'azotate, et l'on remue constamment la matière pour faciliter l'oxydation. Il se forme du chrômate de potasse, mais, en même temps, une certaine quantité de silicate et d'aluminate de potasse. La matière grillée est traitée par l'eau, qui dissout les sels alcalins solubles. On ajoute à la liqueur de l'acide acétique jusqu'à ce qu'elle prenne une réaction acide ; l'acide silicique se dépose, et le chrômate neutre de potasse se transforme en bichrômate. On sépare facilement ce dernier sel par cristallisation, car il est beaucoup moins soluble que le chrômate neutre. On le purifie par une seconde cristallisation.

Le bichrômate de potasse forme de beaux cristaux rouges. Il fond sans altération avant la chaleur rouge. Une température plus élevée le décompose en chrômate neutre, en sesquioxyde de chrôme, et en oxygène qui se dégage. Ce sel ne renferme pas d'eau de cristallisation ; il est soluble dans 10 parties d'eau froide et dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante.

On obtient le chrômate neutre de potasse en ajoutant du carbonate de potasse à une dissolution de bichrômate de potasse, jusqu'à ce que celle-ci prenne une couleur jaune clair. En évaporant la liqueur, on obtient des cristaux jaunes anhydres, présentant exactement la même forme que le sulfate de potasse. Le chrômate neutre de potasse est très-soluble dans l'eau ; l'eau froide en dissout plus que le double de son poids ; l'eau chaude en dissout encore davan-

tage. La dissolution du chrômate neutre de potasse bleuit la teinture rouge du tournesol.

Le chrômate neutre de soude est très-soluble dans l'eau; il cristallise pendant le refroidissement d'une dissolution saturée à chaud, Ses cristaux correspondent à la formule $NaO.CrO^3+10HO$; ils sont isomorphes avec le sulfate de soude, $NaO.SO^3+10HO$.

Bichrômate de chlorure de potassium ou *chlorochrômate de potasse.*

§ 884. Si l'on fait bouillir une dissolution de bichrômate de potasse avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager du chlore, on obtient une liqueur brune. Cette liqueur en refroidissant, laisse déposer de beaux cristaux orangés d'un sel que l'on peut regarder comme un bichrômate de chlorure de potassium, $KCl.2CrO^3$. On peut aussi considérer ce corps comme du bichrômate de potasse dans lequel un des équivalents d'acide chrômique serait remplacé par 1 éq. d'acide chlorochrômique, CrO^2Cl. Sa formule devrait s'écrire alors $KO.(CrO^3+CrO^2Cl)$.

Acide chlorochrômique.

§ 885. On peut obtenir en effet un acide chlorochrômique CrO^2Cl isolé. Pour cela, on commence par fondre dans un creuset de terre un mélange de 10 parties de sel marin et de 17 parties de bichrômate de potasse. On coule la matière liquide sur une feuille de tôle, et on concasse la plaque en fragments. On introduit ces fragments dans une cornue de verre avec 30 parties d'acide sulfurique concentré. La réaction commence immédiatement, on chauffe légèrement, à la fin. Un liquide rouge de sang se condense dans le récipient, qui doit être refroidi par de la glace. Ce liquide a pour densité 1,71 ; il entre en ébullition vers 120°. Il se décompose au contact de l'eau en acide chrômique et acide chlorhydrique : $CrO^2Cl+HO=CrO^3+HCl$. On doit le conserver dans des tubes de verre fermés à la lampe.

COMBINAISON DU CHRÔME AVEC LE SOUFRE.

§ 886. Si l'on fait passer du sulfure de carbone en vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé, renfermant du sesquioxyde de chrôme, celui-ci se change en paillettes cristallines de sulfure de chrôme, Cr^2S^3, qui ressemblent au graphite naturel.

COMBINAISON DU CHRÔME AVEC L'AZOTE

§ 887. On obtient une combinaison du chrôme avec l'azote, en chauffant le sesquichlorure de chrôme dans un courant de gaz ammoniac sec. Ce corps se présente sous la forme d'une poudre brune, qui ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, mais qui brûle facilement et se change en sesquioxyde quand elle est chauffée au contact de l'air.

COMBINAISONS DU CHRÔME AVEC LE CHLORE.

§ 888. Le chrôme forme avec le chlore deux combinaisons : un protochlorure CrCl, qui correspond au protoxyde CrO, et un sesquichlorure Cr^2Cl^3, correspondant au sesquioxyde Cr^2O^3, et pouvant exister sous deux modifications différentes.

On obtient le *protochlorure de chrôme*, CrCl, en faisant passer du gaz hydrogène sur du sesquichlorure de chrôme anhydre, chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Le protochlorure de chrôme est blanc. Il se dissout dans l'eau, en donnant une liqueur bleue. Cette dissolution absorbe promptement l'oxygène de l'air; le protochlorure se change alors en un oxychlorure de chrôme, Cr^2Cl^2O. La dissolution de protochlorure de chrôme absorbe facilement le deutoxyde d'azote, comme le protochlorure et le sulfate de protoxyde de fer.

§ 889. On prépare le *sesquichlorure de chrôme* anhydre, en chauffant, au milieu d'un courant de chlore sec, un mélange intime de sesquioxyde de chrôme et de charbon. On opère d'ailleurs exactement comme pour préparer le chlorure d'aluminium (§ 604). Le sesquichlorure de chrôme se dépose dans la partie antérieure du tube, sous la forme de paillettes cristallines fleur de pêcher. Le sesquichlorure de chrôme anhydre peut être mis en contact avec l'eau froide sans qu'il s'en dissolve la moindre trace. L'eau bouillante le dissout à la longue, et donne une dissolution verte. Si l'on ajoute à l'eau froide une quantité très-petite de protochlorure de chrôme, CrCl, le sesquichlorure se dissout immédiatement, avec dégagement de chaleur, et donne une dissolution verte, identique avec celle qu'on obtient en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de chrôme dans l'acide chlorhydrique. La plus petite quantité de protochlorure de chrôme, $\frac{1}{10000}$, suffit pour produire cet effet remarquable.

En dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de chrôme dans l'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution verte qui donne, après

évaporation, une masse verte déliquescente. Cette matière, desséchée dans l'air sec, a pour formule Cr^2Cl^3+9HO. Chauffée, elle dégage de l'eau, de l'acide chlorhydrique, et il reste des oxychlorures. Quelques chimistes regardent ce corps comme résultant de la combinaison directe de l'acide chlorhydrique avec le sesquioxyde de chrôme, comme un *chlorhydrate de sesquioxyde de chrôme*, et lui donnent la formule $Cr^2O^3.3HCl+6HO$. Si l'on chauffe le sesquichlorure hydraté dans un courant de gaz acide chlorhydrique, il perd seulement son eau, et se change en sesquichlorure anhydre violet.

En versant du chlorure de baryum dans une dissolution de sulfate de chrôme violet, on précipite du sulfate de baryte, et il reste dans la liqueur un sesquichlorure de chrôme violet présentant la même composition que le sesquichlorure vert. Ces deux modifications se distinguent dans plusieurs réactions chimiques. Ainsi, le chlorure vert ne précipite immédiatement à froid que les $\frac{2}{3}$ de son chlore par l'azotate d'argent, tandis que le sesquichlorure violet en abandonne immédiatement la totalité à la température de l'ébullition. Le chlorure violet se transforme promptement en chlorure vert.

Dosage du chrôme; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 890. Le chrôme se dose toujours à l'état d'oxyde vert. A cet effet, on transforme le chrôme en chlorure ou en sulfate de sesquioxyde, et on précipite la dissolution bouillante par l'ammoniaque. On recueille sur un filtre le précipité gélatineux d'hydrate, et, après l'avoir bien lavé, on le calcine dans un creuset de platine fermé.

Quand le chrôme existe dans une liqueur à l'état d'acide chrômique, on verse dans cette liqueur de l'azotate de mercure, et il se précipite du chrômate de mercure, que l'on calcine dans un creuset de platine. Il reste du sesquioxyde de chrôme, que l'on pèse. On peut aussi transformer l'acide chrômique en sesquichlorure de chrôme, en chauffant la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, et la faisant traverser par un courant de gaz acide sulfureux. On précipite ensuite l'oxyde de chrôme par l'ammoniaque.

Lorsque l'oxyde de chrôme existe à l'état de sel, en mélange avec des sels alcalins ou alcalino-terreux, on le précipite à chaud par de l'ammoniaque caustique, qui ne précipite que l'oxyde de chrôme. Il faut filtrer rapidement, en évitant autant que possible le contact de l'air, afin que l'acide carbonique de l'air ne puisse pas précipiter les terres alcalines. Si la liqueur renferme de la magnésie, il faut commencer par y ajouter un sel ammoniacal en quantité suffisante

pour que la magnésie ne puisse pas être précipitée par l'ammoniaque. On peut aussi précipiter l'oxyde de chrôme et les oxydes alcalino-terreux par un carbonate alcalin ; puis, fondre le mélange dans un creuset de platine avec du carbonate de soude. Il se forme du chrômate de soude que l'on dissout dans l'eau. On précipite ensuite le chrôme par les procédés que nous avons indiqués.

On sépare l'oxyde de chrôme de l'alumine, en faisant bouillir les oxydes hydratés avec de la potasse caustique, l'alumine seule se dissout.

On sépare l'oxyde de chrôme de l'oxyde de manganèse en ajoutant à la liqueur qui renferme ces deux oxydes, une quantité de sel ammoniacal assez grande pour que l'oxyde de manganèse ne soit plus précipité par l'ammoniaque. On porte ensuite la liqueur à l'ébullition, et l'on y verse un excès d'ammoniaque qui précipite complétement l'oxyde de chrôme.

Pour séparer l'oxyde de chrôme des oxydes de fer, il faut chauffer le mélange des oxydes avec de la potasse caustique dans un creuset d'argent. Il se forme du chrômate de potasse, que l'on dissout dans l'eau, et le peroxyde de fer reste isolé.

COBALT.

Équivalent = 369,0.

§ 891. On obtient du cobalt* métallique pur, en réduisant ses oxydes dans un courant de gaz hydrogène ; mais le métal est alors sous la forme d'une poudre noire qui est pyrophorique, comme celle que l'oxyde de fer donne dans les mêmes circonstances : il prend feu quand on le projette au contact de l'air. On obtient le métal plus agrégé et moins oxydable, en faisant la réduction par l'hydrogène à une plus haute température, dans un tube de porcelaine chauffé dans un fourneau à réverbère. Les oxydes de cobalt, de même que les oxydes de fer, se réduisent facilement par voie de cémentation au contact du charbon. Si l'on tasse de l'oxyde de cobalt dans un creuset brasqué, et qu'on chauffe celui-ci au feu de forge, absolument comme on le fait pour un essai de fer, on obtient un culot métallique fondu, qui est du cobalt carburé. Cette fonte de cobalt est grise, douée d'un éclat semblable à celui de la fonte de fer; elle possède peu de malléabilité et se casse sous le choc du marteau. On peut obtenir du cobalt métallique pur et fondu, en employant un procédé qui ne réussit pas pour le fer. On tasse de l'oxalate de cobalt dans un tube de porcelaine fermé par un bout, de manière à en faire entrer la plus grande quantité possible; on place ce tube, fermé avec un couvercle, dans un creuset de terre; on remplit les intervalles avec de l'argile, puis on chauffe le tout à un violent feu de forge. L'oxalate de cobalt se décompose avec dégagement d'acide carbonique, suivant la réaction :

$$CoO.C^2O^3 = Co + 2CO^2;$$

le cobalt métallique reste seul, et, si la température est suffisamment élevée, il fond en un culot. Le cobalt ainsi obtenu est d'un gris d'acier ; il est susceptible de prendre un beau poli : sa densité est de 8,5. Le cobalt est magnétique à peu près au même degré que le fer.

Le cobalt s'altère moins facilement à l'air humide que le fer; cependant, à la longue, il se couvre d'une rouille brun noir. Chauffé au contact de l'air, il se change en oxyde.

Le cobalt se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique étendu, avec dégagement de gaz hydrogène; mais la dissolution se fait plus lentement que celle du fer et du zinc.

* Le cobalt a été obtenu pour la première fois à l'état métallique par Brandt, en 1733.

COMBINAISONS DU COBALT AVEC L'OXYGÈNE.

§ 892. Le cobalt forme deux oxydes bien définis : un protoxyde renfermant 21,32 pour 100 d'oxygène, et un sesquioxyde renfermant, pour la même quantité de métal, une fois et demie plus d'oxygène. L'équivalent de cobalt, que l'on déduit de la composition de ces oxydes, en donnant au protoxyde la formule CoO, est 369,0.

On obtient le *protoxyde de cobalt* hydraté quand on verse de la potasse caustique dans la dissolution d'un sel de cobalt, d'un sulfate ou d'un nitrate, par exemple. Le précipité gélatineux, bleu lavande, doit être bien lavé à l'eau bouillante pour enlever les dernières traces de potasse, puis calciné à l'abri du contact de l'air. On prépare également ce protoxyde en calcinant le carbonate de cobalt dans un creuset fermé. Le protoxyde de cobalt est une poudre d'un gris de cendre foncé. Chauffé au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène et paraît se changer en un oxyde, $CoO + Co^2O^3$, correspondant à l'oxyde de fer magnétique. Le protoxyde de cobalt est une base forte, qui forme des sels rouges, isomorphes avec ceux que donnent les autres oxydes métalliques de la même formule.

Le *sesquioxyde de cobalt* s'obtient en faisant passer un courant de chlore à travers de l'eau renfermant de l'hydrate de protoxyde de cobalt en suspension ; la liqueur se colore en rose et le précipité devient noir. Dans cette circonstance, une portion du protoxyde se change en chlorure qui se dissout, et abandonne son oxygène à l'autre portion du protoxyde, qui se change en sesquioxyde :

$$3CoO + Cl = Co^2O^3 + CoCl.$$

On peut transformer tout le protoxyde en sesquioxyde, en précipitant par de la potasse le protochlorure dissous, et faisant passer de nouveau du chlore dans la liqueur ; ce qui revient à traiter immédiatement l'hydrate de protoxyde de cobalt par une dissolution d'hypochlorite alcalin.

Sels formés par le protoxyde de cobalt.

§ 893. Les sels de protoxyde de cobalt sont, en général, d'un rouge groseille ou couleur fleur de pêcher. Leurs dissolutions sont rouge groseille ; quelques-unes de ces dissolutions, principalement celle du protochlorure, n'est rouge que quand elle est étendue ; si on la concentre, elle devient d'un beau bleu. Ce changement de couleur tient à une déshydratation du sel, ou à une modification isomérique. Il a lieu également quand on élève la température. Les cristaux



de chlorure de cobalt sont roses à froid ; quand on les chauffe légèrement, ils deviennent d'un beau bleu, sans abandonner de l'eau d'une manière visible, car ils redeviennent roses quand on les laisse refroidir. Si l'on trace sur du papier des caractères avec une plume trempée dans une dissolution étendue de chlorure de cobalt, ces caractères ne sont pas apparents après l'évaporation de l'eau, parce que le chlorure de cobalt est alors dans sa modification rose. Mais, si l'on approche le papier du feu, le chlorure se transforme, par l'élévation de température, en sa modification bleue; or, comme cette modification a une puissance colorante beaucoup plus grande, les caractères deviennent très-distincts. A mesure que le papier se refroidit, les caractères s'affaiblissent; ils disparaissent même entièrement si le papier n'a pas été trop chauffé. On peut ainsi les faire paraître et disparaître plusieurs fois de suite.

Cette propriété du chlorure de cobalt lui a donné quelque célébrité comme *encre sympathique*.

Les caractères ne deviennent d'un beau bleu que si le chlorure de cobalt est très-pur. Si la dissolution renferme une petite quantité de nickel, ils deviennent verts ; on peut reconnaître ainsi le degré de pureté de la liqueur.

Les sels de cobalt donnent, avec la potasse et la soude, des précipités bleu lavande. L'ammoniaque ne précipite pas les dissolutions qui renferment un excès d'acide; il se forme un sel double ammoniacal, indécomposable par un excès d'ammoniaque.

Les carbonates alcalins donnent un précipité rose de carbonate de cobalt. Les phosphates et arséniates alcalins précipitent les sels de cobalt en couleur fleur de pêcher ; le précipité se dissout facilement dans un excès d'acide. Le prussiate jaune de potasse les précipite en vert sale. Les sels de cobalt quand ils renferment un excès d'acide ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré. Les sulfhydrates alcalins précipitent un sulfure hydraté noir.

Le *sulfate de cobalt* s'obtient en dissolvant l'oxyde de cobalt dans l'acide sulfurique; il cristallise à la température ordinaire avec 7 équivalents d'eau, $CoO.SO^3 + 7HO$, dans la même forme que le sulfate de fer. Les cristaux, qui se forment entre 20° et 30°, ont pour formule $CoO.SO^3 + 6HO$, et sont isomorphes avec le sulfate de magnésie.

Le *nitrate de cobalt* s'obtient en dissolvant le métal, ou l'oxyde, dans l'acide azotique. Cet azotate se décompose facilement par la chaleur ; quand on le soumet à une température ménagée, il donne pour résidu de l'oxyde de cobalt $CoO.Co^2O^3$.

L'oxalate de cobalt se dépose sous forme de petits cristaux roses,

quand on verse de l'acide oxalique dans la dissolution du sulfate de cobalt. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau.

Les carbonates alcalins déterminent, dans les dissolutions des sels de cobalt, un précipité rose pâle d'hydrocarbonate

$$2(CoO.CO^2)+3(CoO.HO).$$

COMBINAISON DU COBALT AVEC LE SOUFRE.

§ 894. Le *sulfure de cobalt* se prépare en chauffant de l'oxyde de cobalt avec un polysulfure alcalin; si l'on porte la température jusqu'au blanc, on obtient un culot métallique d'une couleur de bronze.

COMBINAISON DU COBALT AVEC LE CHLORE.

§ 895. Le *chlorure de cobalt* se prépare en dissolvant l'oxyde de cobalt dans l'acide chlorhydrique. Nous avons déjà dit que ce chlorure existait sous deux modifications : à l'état de composé rose, et à l'état de composé bleu.

COMBINAISONS DU COBALT AVEC L'ARSENIC.

§ 896. On rencontre dans la nature des arséniures de cobalt cristallisés : mais, ordinairement, ces minéraux renferment en même temps des arséniures de nickel et de fer. Le cobalt se rencontre aussi en combinaison, à la fois, avec l'arsenic et avec le soufre, à l'état d'arséniosulfure, $CoAs^2+CoS^2$; les minéralogistes lui donnent le nom de *cobalt gris*. Sa forme cristalline la plus ordinaire est le *cubo-octaèdre*. Le cobalt gris que l'on exploite à Tunaberg en Suède est très-pur; on s'en sert ordinairement dans les laboratoires pour préparer les produits du cobalt. A cet effet, on soumet d'abord le minerai pulvérisé au grillage dans la moufle d'un fourneau de coupelle, en chauffant d'abord très-peu, afin d'éviter la fusion de la matière. Le soufre brûle à l'état d'acide sulfureux ; une grande partie de l'arsenic se change en acide arsénieux qui se dégage sous la forme de fumées blanches; une autre partie de l'arsenic se transforme en acide arsénique qui reste combiné avec le cobalt oxydé et forme de l'arséniate de cobalt. Lorsque les fumées blanches cessent de se dégager, on projette sur la matière pulvérulente une petite quantité de charbon en poudre, et on mélange le tout; après quoi on ferme la porte de la moufle. Le charbon réduit alors l'arséniate à l'état d'arséniure; et si l'on rétablit l'accès de l'air, le grillage recommence et enlève une nouvelle quantité d'arsenic. On ne parvient cependant pas ainsi à séparer complétement cette substance; il faut mélanger la matière

grillée avec du carbonate de soude et une petite quantité de nitre, puis la chauffer dans un creuset; les dernières parties d'arsenic se combinent avec la soude, à l'état d'arséniate de soude que l'on enlève en traitant la matière par l'eau bouillante. Le cobalt reste à l'état d'oxyde; mais il est rare que cet oxyde soit complétement pur : le plus souvent il renferme un peu de peroxyde de fer. On le dissout dans l'acide nitrique, on évapore pour chasser l'excès d'acide, et l'on reprend ensuite par l'eau. Quelques gouttes de carbonate de soude ajoutées à la liqueur précipitent l'hydrate de peroxyde de fer. Enfin, on verse dans la liqueur, soit de la potasse caustique quand on veut préparer l'oxyde de cobalt, soit de l'acide oxalique si l'on cherche à obtenir l'oxalate destiné à préparer du cobalt métallique.

On peut aussi fondre immédiatement le minerai pulvérisé, avec un mélange de carbonate de soude et de soufre; il se forme un sulfarséniate de soude et du sulfure de cobalt qui se réunit au fond du creuset sous la forme d'un culot. Ce sulfure, chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, se dissout en dégageant de l'acide sulfhydrique, et il donne une dissolution de sulfate de cobalt.

Dosage du cobalt; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 897. On dose le cobalt soit à l'état de protoxyde, soit à l'état métallique. On précipite ordinairement le cobalt de ses dissolutions par la potasse caustique; on lave le précipité à l'eau bouillante et on le calcine à une forte chaleur rouge dans un creuset de platine fermé. L'oxyde de cobalt reste à l'état de protoxyde : il est cependant toujours à craindre qu'une partie du cobalt ne se trouve à l'état de sesquioxyde, car la chaleur d'une lampe à alcool ne ramène les oxydes de cobalt qu'à l'état Co^3O^4. Il est convenable de placer l'oxyde dans une ampoule de verre A (fig. 520), et de le chauffer dans un courant de gaz

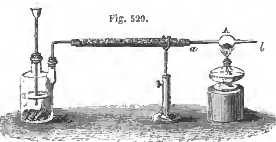


Fig. 520.

hydrogène. L'oxyde de cobalt est ainsi ramené à l'état de cobalt métallique, que l'on pèse. Lorsque la liqueur renferme des sels ammoniacaux, il faut l'évaporer complétement à sec avec un excès de

potasse, qui chasse l'ammoniaque, et reprendre ensuite par l'eau. On peut aussi précipiter le cobalt à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque; mais il faut ensuite redissoudre le sulfure dans l'acide azotique et précipiter l'oxyde par la potasse.

§ 898. On sépare le cobalt des métaux alcalins et alcalino-terreux par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui précipite le cobalt seul à l'état de sulfure. Si le métal mélangé est du magnésium, il faut avoir soin d'ajouter à la dissolution un sel ammoniacal, pour empêcher la précipitation de la magnésie.

La séparation de l'oxyde de cobalt et de l'alumine se fait facilement par la potasse caustique en excès, laquelle dissout l'alumine et précipite l'oxyde de cobalt.

La séparation du cobalt et du manganèse est très-difficile à obtenir d'une manière satisfaisante. Le meilleur procédé consiste à chauffer, dans un tube au rouge sombre, les deux oxydes dans un courant de gaz acide sulfhydrique qui les transforme en sulfures. On traite ensuite le mélange des sulfures par de l'acide chlorhydrique très-étendu et froid; le sulfure de manganèse, seul, se dissout.

Pour séparer le cobalt du fer, on amène le fer au maximum d'oxydation dans la liqueur, et on y ajoute du sel ammoniac en quantité suffisante pour que le cobalt ne soit pas précipité par un excès d'ammoniaque. L'ammoniaque précipite le sesquioxyde de fer seul; on verse ensuite, dans la liqueur filtrée, du sulfhydrate d'ammoniaque pour précipiter le cobalt.

Smalt, ou bleu d'azur.

§ 899. L'oxyde de cobalt se combine facilement avec les silicates fusibles, et produit des verres d'une très-belle couleur bleue. On l'emploie en grande quantité pour les couleurs sur porcelaine; c'est une matière colorante très-précieuse, qui peut résister aux plus hautes températures pourvu qu'il n'y ait pas de matières désoxydantes en présence.

On prépare, dans les arts, un verre bleu, renfermant de l'oxyde de cobalt qui, réduit en poudre très-fine, est employé, tantôt comme couleur dans les fabriques de papiers peints, tantôt pour azurer le linge ou le papier à écrire. On donne à ce verre le nom de *smalt* ou de *bleu d'azur*. On en fabrique de grandes quantités en Saxe et dans d'autres localités de l'Allemagne, au moyen de l'arséniosulfure de cobalt naturel. A cet effet, le minerai est grillé dans un fourneau à réverbère; les vapeurs d'acide arsénieux se condensent dans des conduits qui précèdent la cheminée d'appel. Le minerai, convena-

blement grillé, est mélangé avec du sable blanc et du carbonate de potasse bien pur, pris en proportion déterminée ; le mélange est fondu dans des pots de verrerie. Il se dépose ordinairement, au fond de ces pots, un culot métallique composé principalement d'arséniures de nickel et de fer ; on lui donne le nom de *speiss*. La matière vitreuse, colorée en bleu intense, est bocardée après son refroidissement, puis réduite en poudre très-fine sous des meules. Cette poudre est ensuite mise en suspension dans l'eau ; les parties les plus grossières se déposent les premières, elles doivent passer de nouveau sous les meules. Les eaux boueuses surnageantes sont décantées au bout d'un certain temps, et transvasées dans des baquets où elles déposent successivement des poussières de plus en plus ténues. On obtient ainsi des poudres d'un bleu d'autant plus clair qu'elles sont composées de particules plus fines.

Bleu de cobalt, ou bleu Thenard.

§ 900. L'oxyde de cobalt entre encore, comme principe colorant, dans une autre couleur employée dans la peinture, dans le *bleu de cobalt* ou *bleu Thenard*. On prépare cette matière colorante de la manière suivante : on précipite une dissolution de sulfate ou de nitrate de cobalt par du phosphate de potasse ; d'un autre côté, on précipite une dissolution d'alun par du carbonate de soude. On mélange intimement les deux précipités gélatineux de phosphate de cobalt et d'alumine, dans les proportions d'environ 3 parties de phosphate en volume et de 12 à 15 parties d'alumine. Le mélange, desséché, est calciné dans un creuset, et se transforme en une poudre d'une belle couleur bleue. Il est important toutefois d'éviter que les vapeurs combustibles du foyer ne pénètrent dans le creuset, car elles altéreraient notablement la nuance. On évite cet inconvénient d'une manière certaine, en mettant au fond du creuset une petite quantité d'oxyde de mercure, qui produit une atmosphère de gaz oxygène, et préserve l'oxyde de cobalt de toute réduction.

NICKEL.

Équivalent = 369,7.

§ 901. Le nickel métallique * se prépare comme le cobalt. L'oxyde de nickel, réduit par l'hydrogène à une basse température, donne un métal pulvérulent qui prend feu à l'air. Réduit dans un creuset brasqué au fer de forge, il donne un métal carburé bien fondu. On obtient du nickel métallique pur et fondu quand on chauffe l'oxalate de nickel en vase clos, à un violent feu de forge.

Le nickel est un métal blanc légèrement grisâtre; il est plus malléable que le cobalt; il se laisse laminer et étirer en fils assez fins. Sa densité est de 8,8 environ. Il est magnétique, presque au même degré que le fer; il perd cette propriété lorsqu'il est chauffé vers 400°. Le nickel se conserve assez bien au contact de l'air humide; chauffé à l'air, il se convertit en oxyde. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique étendu d'eau, avec dégagement de gaz hydrogène.

COMBINAISONS DU NICKEL AVEC L'OXYGÈNE.

§ 902. Le nickel forme deux oxydes :

Un protoxyde composé de.......	nickel.....	78,71
	oxygène...	21,29
		100,00
et un sesquioxyde composé de........	nickel.....	71,14
	oxygène...	28,86
		100,00

L'équivalent du nickel est d'après cela 369,7 : il est presque exactement le même que celui du cobalt.

Le *protoxyde de nickel* s'obtient à l'état d'hydrate quand on précipite une dissolution de sulfate de nickel par la potasse caustique; le précipité vert-pomme, bien lavé à l'eau bouillante, puis calciné à l'abri du contact de l'air, donne une poudre d'un gris cendré, qui est l'oxyde anhydre. On l'obtient également par la calcination de l'hydrocarbonate. Le nitrate de nickel calciné laisse de l'oxyde; mais il faut que la température soit très-élevée pour que cet oxyde soit du protoxyde.

* Reconnu pour un métal particulier, en 1751, par Cronstedt et Bergmann.

Le *sesquioxyde de nickel* se prépare en soumettant à l'action du chlore le protoxyde hydraté en suspension dans l'eau, ou en le traitant par un hypochlorite alcalin. Cet oxyde forme une poudre noire, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore.

Sels formés par le protoxyde de nickel.

§ 903. Les sels de nickel sont d'un beau vert quand ils sont hydratés; la plupart deviennent jaunes en perdant leur eau de cristallisation. Leurs dissolutions sont d'un très-beau vert émeraude. Les alcalis fixes donnent dans les sels de nickel un précipité gélatineux vert-pomme. L'ammoniaque ne précipite pas les dissolutions fortement acides, et elle donne un précipité partiel avec les dissolutions neutres; un excès d'ammoniaque redissout le précipité, et la liqueur devient bleue. Les carbonates de potasse et de soude produisent, dans les dissolutions des sels de nickel, des précipités vert clair d'hydrocarbonate, $NiO.CO^2 + NiO.HO$. Les phosphates et arséniates alcalins donnent des précipités d'un vert pâle. Le prussiate de potasse précipite en blanc verdâtre. Les dissolutions des sels de nickel ne sont pas troublées par l'hydrogène sulfuré lorsqu'elles renferment un excès d'acide; mais elles sont partiellement précipitées quand elles sont neutres, surtout si l'acide du sel est un acide faible. Les sulfhydrates alcalins donnent un précipité noir de sulfure hydraté.

§ 904. Le *sulfate de nickel* se prépare ordinairement avec le minerai de nickel. Ce minerai est le produit métallique qui se dépose au fond des creusets dans la fabrication du *smalt;* on lui donne le nom de *speiss*. Il est composé principalement d'arséniures de nickel et de fer; mais il arrive souvent qu'il renferme encore un peu de cobalt. Quand cela a lieu, on fond le speiss pulvérisé avec une petite quantité de verre alcalin, auquel on ajoute un peu de nitre; le cobalt étant plus oxydable que le nickel, qui a, au contraire, une plus grande affinité pour l'arsenic, l'oxyde de cobalt passe dans la scorie vitreuse, et le nickel purifié se concentre dans le culot d'arséniure. L'arséniure de nickel est ensuite grillé pour chasser l'arsenic aussi complétement que possible. Le résidu d'arséniate basique est chauffé dans un creuset avec un mélange de carbonate de soude et d'une petite quantité de nitre, puis traité par l'eau chaude qui dissout les sels alcalins renfermant tout l'acide arsénique à l'état d'arséniate de soude. L'oxyde de nickel qui reste est dissous dans l'acide sulfurique; le sulfate ainsi formé renferme toujours une certaine quantité de sulfate de peroxyde de fer; mais on s'en débarrasse facilement, en faisant bouillir la liqueur avec du carbonate de

chaux, qui ne précipite que le peroxyde de fer, et n'introduit pas de sels étrangers dans la liqueur, parce que le sulfate de chaux est très-peu soluble.

Le sulfate de nickel cristallise à la température ordinaire avec 7 équivalents d'eau; mais en le faisant cristalliser dans une liqueur chaude on peut l'obtenir combiné avec 6 équivalents.

Les cristaux de sulfate de nickel à 7 équivalents d'eau acquièrent souvent un très-gros volume; ils présentent un phénomène remarquable de mouvement moléculaire. Un gros cristal de sulfate de nickel à 7 équivalents d'eau, abandonné à lui-même pendant quelques jours, surtout sous l'influence de la lumière solaire, conserve sa forme extérieure, mais il perd sa transparence; et si, ensuite, on le casse, on le trouve rempli de cavités dont les parois sont tapissées de cristaux brillants d'une tout autre forme; les molécules se sont donc groupées d'une manière complétement différente sans que la matière ait eu besoin de devenir liquide.

Si l'on verse de l'acide oxalique dans une dissolution de sulfate de nickel, on n'obtient pas immédiatement de précipité; mais il se dépose, au bout de quelque temps, une poudre cristalline d'*oxalate de nickel*, et il ne reste plus qu'une très-petite quantité de ce métal en dissolution.

COMBINAISON DU NICKEL AVEC LE SOUFRE.

§ 905. On prépare le *sulfure de nickel* en chauffant un mélange d'oxyde de nickel, de carbonate de soude et de soufre; si la température est suffisamment élevée, le sulfure fond en un culot d'un jaune bronzé.

COMBINAISON DU NICKEL AVEC LE CHLORE.

§ 906. Le *chlorure de nickel* s'obtient en dissolvant l'oxyde de nickel, ou le nickel métallique, dans l'acide chlorhydrique concentré. La dissolution fournit des cristaux verts. Ces cristaux, chauffés dans un tube à l'abri du contact de l'air, abandonnent leur eau, et donnent un chlorure anhydre volatil, qui se sublime sur les parois du tube, sous forme de paillettes dorées.

COMBINAISONS DU NICKEL AVEC L'ARSENIC.

§ 907. On rencontre dans la nature le nickel combiné avec l'arsenic, à l'état d'arséniures, $NiAs$ et $NiAs^2$. On le rencontre également à l'état d'arsénio-sulfure, $NiS^2 + NiAs^2$. Ces arséniures naturels

servent souvent à l'extraction du nickel; mais le plus souvent on utilise pour cela les *speiss* qui proviennent de la fabrication du smalt.

Maillechort, ou argentan.

§ 908. Dans les arts on emploie le nickel pour préparer un alliage qui est susceptible de prendre un beau poli et l'éclat de l'argent. Cet alliage est composé de 100 parties de cuivre, 60 de zinc et 40 de nickel. On lui donne dans le commerce différents noms : *maillechort*, *pacfong*, *argentan*, *argent allemand*, etc., etc. On en fabrique divers objets d'ornement, principalement pour les voitures et les harnais, des éperons, etc., etc. On a proposé de l'utiliser pour les ustensiles de cuisine ; mais cet emploi serait dangereux, car l'alliage est facilement oxydable, principalement au contact des liqueurs acides, et donne des sels très-vénéneux.

Dosage du nickel; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 909. Le nickel doit être précipité de ses dissolutions par la potasse caustique ou par le sulfhydrate d'ammoniaque. On le dose à l'état de protoxyde, comme le cobalt, après l'avoir fortement calciné ; mais, de même que pour le cobalt, on est dans l'incertitude sur le degré d'oxygénation de l'oxyde qui reste. Dans les analyses exactes, on préfère réduire l'oxyde par l'hydrogène et peser le nickel à l'état métallique.

§ 910. La séparation du nickel, des métaux que nous avons étudiés jusqu'ici, se fait comme celle du cobalt ; il suffit donc de se reporter aux procédés que nous avons décrits (§ 898) et nous n'avons plus qu'à nous occuper de la séparation du cobalt et du nickel.

Le nickel et le cobalt se rencontrent fréquemment associés ensemble dans leurs minéraux, et l'on a souvent besoin de les séparer; cette opération présente des difficultés. Un des procédés les plus simples consiste à verser de l'acide oxalique dans la dissolution qui renferme les deux oxydes ; les deux oxalates se précipitent ensemble. On les redissout dans l'ammoniaque, et l'on abandonne la liqueur ammoniacale dans un flacon débouché; l'ammoniaque se dégage lentement, et, à mesure que sa quantité diminue, la liqueur perd de plus en plus son pouvoir dissolvant sur les oxalates. Les deux sels n'étant pas également solubles dans la liqueur ammoniacale, il vient bientôt un moment où celle-ci ne renferme plus assez d'ammoniaque pour maintenir en dissolution l'oxalate de nickel, qui est le sel le

moins facilement soluble, mais où elle peut encore dissoudre l'oxalate de cobalt; l'oxalate de nickel se dépose alors, et la liqueur prend une teinte de plus en plus rouge. Quand la nuance de la liqueur est devenue d'un rouge groseille franc, on la décante; elle ne renferme plus alors que du cobalt. Quant au précipité d'oxalate de nickel, il renferme toujours une petite quantité de cobalt, que l'on sépare en dissolvant de nouveau l'oxalate dans l'ammoniaque, et abandonnant la liqueur à l'évaporation.

Un autre procédé consiste à verser alternativement de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque dans la dissolution qui renferme les deux oxydes, jusqu'à ce que la liqueur ne donne plus de précipité par un excès d'ammoniaque. Il s'est alors formé une quantité de sel ammoniac assez grande pour constituer, avec les sels métalliques, des sels doubles indécomposables par l'ammoniaque. On met cette liqueur dans un flacon, et l'on ajoute de la potasse caustique. Le sel double ammoniacal de cobalt n'est pas décomposé par la potasse caustique, tandis que celui de nickel abandonne l'oxyde de nickel, qui se précipite. Il faut avoir soin pendant cette expérience d'éviter le contact de l'air, sans quoi le cobalt absorberait de l'oxygène et se précipiterait à l'état d'hydrate de sesquioxyde. On précipite ensuite, par un sulfure alcalin, le cobalt qui reste dans la liqueur.

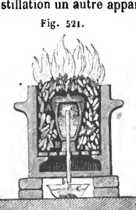
On parvient également à séparer très-exactement ces deux métaux par le procédé suivant : on les dissout dans un excès d'acide chlorhydrique, et l'on étend de beaucoup d'eau. On sature la liqueur de chlore gazeux, puis on ajoute du carbonate de baryte en excès. On abandonne ensuite la liqueur à elle-même pendant 18 heures, et sans chauffer. Le cobalt se précipite complétement à l'état de sesquioxyde, tandis que le nickel reste dans la liqueur. On recueille sur un filtre le précipité, qui se compose de sesquioxyde de cobalt et de l'excès de carbonate de baryte, et, après l'avoir bien lavé à l'eau froide, on le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré. On précipite la baryte par l'acide sulfurique, puis l'oxyde de cobalt par la potasse.

ZINC.

Équivalent = 406,6.

§ 911. Le zinc est employé aujourd'hui pour une foule d'usages. Celui que l'on trouve dans le commerce n'est pas entièrement pur; cependant celui qui est laminé en feuilles minces, approche beaucoup de la pureté parfaite, parce qu'il suffit de la présence dans le zinc d'une très-petite quantité de matières étrangères, pour diminuer considérablement sa malléabilité et le rendre impropre au laminage. Le zinc fond à une température de 500° environ, et il entre en ébullition à la chaleur blanche; on peut le purifier par distillation. A cet effet, on place le zinc du commerce dans une cornue de terre, que l'on dispose dans un fourneau à réverbère; et, audessous du col ouvert de la cornue, on place une terrine pleine d'eau pour recueillir le métal. Il vaut mieux employer pour cette distillation un autre appareil. Un creuset d'argile A (fig 521), est percé d'un trou à son fond; ce creuset repose sur un disque d'argile ou *fromage* B, également percé. On engage hermétiquement, par les deux trous correspondants, un tuyau d'argile *ab*, dont l'extrémité supérieure s'élève jusqu'au haut du creuset. On place dans celui-ci le zinc que l'on veut distiller, on en lute le couvercle, puis on le dispose dans un fourneau, de manière que le tuyau traverse la grille; on place audessous une terrine C pleine d'eau. Lorsque la température s'élève dans le fourneau, le zinc fond d'abord, puis il entre en ébullition; sa vapeur descend par le tuyau et s'y condense; le métal fondu coule dans la terrine. Ce mode de distillation porte le nom de *distillation per descensum.*

Fig. 521.



La distillation du zinc ne le débarrasse pas complétement des métaux avec lesquels il est combiné. Comme cette distillation a lieu à une température très-élevée, une petite portion de ces métaux est entraînée avec les vapeurs du zinc.

Le zinc a une couleur d'un blanc bleuâtre, sa cassure fraîche présente de larges lames cristallines, très-brillantes. Cassant à la tem-

pérature ordinaire, il devient malléable à quelques degrés au-dessus de 100°. Chauffé jusqu'à 200°, il devient de nouveau cassant, et, même, à un tel point qu'il se laisse piler dans un mortier. L'ignorance dans laquelle on était de ces propriétés remarquables du zinc s'est opposée longtemps à ce que l'emploi de ce métal prît de l'extension dans les arts; on ne l'utilisait anciennement que pour former des alliages. On le lamine aujourd'hui en feuilles minces, que l'on emploie pour couvrir les toits des maisons, et pour confectionner des baignoires et autres vases de grandes dimensions. Il ne faut jamais se servir de ces vases pour conserver des aliments, parce que le zinc s'oxyde facilement au contact de l'air en présence des acides, même les plus faibles, et donne des sels vénéneux.

La densité du zinc varie de 6,86 à 7,20, suivant que le métal a été seulement fondu, ou qu'il a été laminé.

§ 912. Le zinc est un métal très-oxydable; sa surface se ternit promptement à l'air humide, mais l'oxydation n'est que superficielle. Chauffé au contact de l'air, à une température supérieure à celle de son point de fusion, il prend feu et brûle avec une flamme blanche très-brillante. L'éclat de cette flamme est dû à la vapeur du zinc qui, en brûlant dans l'air, forme de l'oxyde de zinc, composé complétement fixe, dont les particules, chauffées au blanc, communiquent à la flamme un vif éclat. Le zinc se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique étendu, avec dégagement de gaz hydrogène. Le métal impur se dissout plus rapidement que celui qui présente une pureté parfaite. Le zinc décompose facilement la vapeur d'eau avec dégagement d'hydrogène, et se change en oxyde. La réaction commence à une température peu supérieure à 100°, lorsque le métal est très-divisé.

Le zinc se dissout aussi, avec dégagement d'hydrogène, dans les dissolutions bouillantes de potasse et de soude, et forme des *zincates alcalins*, solubles. Lorsqu'on plonge en même temps une lame de fer dans la liqueur alcaline, la décomposition de l'eau a lieu, même à froid. Le zinc seul se dissout, le fer n'agit qu'en formant avec le zinc un couple voltaïque, dans lequel ce dernier métal devient l'élément positif et acquiert ainsi pour l'oxygène une affinité assez grande pour décomposer l'eau à la température ordinaire, en présence de la potasse. Cette décomposition de l'eau en présence de la potasse, se fait surtout très-facilement, par les lames de fer zinguées ou galvanisées. Il se dépose souvent sur les parois du vase de petits cristaux très-brillants, qui sont formés par un hydrate d'oxyde de zinc, $ZnO + HO$.

COMBINAISON DU ZINC AVEC L'OXYGÈNE.

§ 913. On ne connaît qu'un seul oxyde de zinc : c'est une base très-énergique, dont les sels sont isomorphes avec ceux de magnésie, et avec les sels formés par les protoxydes de fer, de cobalt et de nickel. On obtient cet oxyde en chauffant le métal au contact de l'air jusqu'à ce qu'il s'enflamme. Il se dépose, sur les bords du creuset, une matière floconneuse blanche, dont une portion est entraînée par le courant d'air. Les anciens chimistes lui donnaient le nom de *lana philosophica*, ou de *pompholix*. L'oxyde ainsi obtenu renferme toujours des parcelles de métal; on peut le purifier par lévigation. Quand on veut avoir de l'oxyde de zinc pur, il vaut mieux le préparer en décomposant par la chaleur l'azotate de zinc, ou l'hydrocarbonate que l'on obtient en versant un carbonate alcalin dans la dissolution d'un sel de zinc. Lorsqu'on verse de la potasse caustique dans un sel de zinc, on obtient un précipité blanc d'hydrate d'oxyde de zinc ; mais cet hydrate retient avec beaucoup d'opiniâtreté une certaine quantité d'alcali.

L'oxyde de zinc anhydre est blanc; chauffé, il prend une nuance jaune qui disparaît pendant le refroidissement.

L'oxyde de zinc est formé de :

Zinc.............	80,26
Oxygène..........	19,74
	100,00

On déduit de là, pour l'équivalent du zinc, le nombre 406,6.

L'oxyde de zinc, mêlé à des huiles siccatives, donne une couleur blanche qui peut remplacer le blanc de plomb ou céruse. On fabrique depuis peu de temps ce *blanc de zinc* en grand. Il présente sur le blanc de plomb l'avantage de ne pas noircir par les émanations sulfureuses, et son maniement n'expose pas les ouvriers aux mêmes maladies que la céruse.

Sels formés par l'oxyde de zinc.

§ 914. Les sels de zinc sont incolores quand l'acide n'est pas coloré. Leurs dissolutions donnent, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des précipités blancs qui se dissolvent dans un excès de réactif. Les carbonates alcalins les précipitent en blanc; il en est de même du prussiate de potasse, des phosphates et des arséniates alcalins. L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les sels de zinc quand ils ren-

ferment un excès d'acide. Les sulfhydrates les précipitent en blanc.

Sulfate de zinc.

§ 915. Le sulfate est le plus important des sels de zinc : on le prépare facilement dans les laboratoires en dissolvant le zinc métallique dans l'acide sulfurique étendu d'eau. Le sulfate de zinc cristallise à la température ordinaire avec 7 équivalents d'eau; dont 6 se dégagent facilement quand on soumet le sel à une température peu supérieure à 100°. Le sulfate de zinc cristallisé se dissout dans deux à trois fois son poids d'eau, à la température ordinaire. A 100°, sa solubilité est infinie, car, à cette température, il fond dans son eau de cristallisation.

On prépare le sulfate de zinc en grand par le grillage de la blende. La blende est grillée en tas, une partie du soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux : mais une grande partie de la blende se change en sulfate de zinc, si la température ne s'élève pas au delà d'un certain point. La matière grillée est traitée par l'eau, et la dissolution évaporée jusqu'à cristallisation. Pour rendre le sel d'un transport plus facile, on a coutume de le fondre dans son eau de cristallisation, et de verser la liqueur dans des moules, qui lui donnent la forme de briques carrées. Ce sel porte dans le commerce le nom de *vitriol blanc*. On l'emploie dans les fabriques d'indiennes.

Carbonate et hydrocarbonate de zinc.

§ 916. Lorsqu'on verse un carbonate alcalin dans une dissolution de sulfate de zinc, on obtient un précipité, qui n'est pas du carbonate de zinc, mais un hydrocarbonate ($2ZnO.CO^2+3ZnO.HO$). Le carbonate de zinc anhydre se trouve dans la nature; il constitue un minéral que l'on appelle *calamine*, et qui est très-important, car c'est le minerai ordinaire de zinc. Le plus souvent, la calamine est en masses compactes; plus rarement, elle présente des cristaux distincts appartenant au système rhomboédrique comme le carbonate de chaux. On peut, néanmoins, obtenir artificiellement le carbonate de zinc anhydre, en faisant agir le carbonate alcalin sur le sel de zinc à une température élevée (§ 584 *bis*).

COMBINAISON DU ZINC AVEC LE SOUFRE.

§ 917. Le zinc en limaille, chauffé avec du soufre en fleur, se change en sulfure; mais il est difficile d'obtenir ainsi une sulfuration complète. Il vaut mieux chauffer un mélange très-intime d'oxyde

de zinc et de fleur de soufre ; de l'acide sulfureux se dégage, et il reste du sulfure de zinc ZnS, sous la forme d'une poudre blanc jaunâtre. Le sulfure de zinc se trouve en abondance dans la nature ; il forme un minéral d'un jaune brun, translucide, cristallisé en octaèdres réguliers, ou en cubo-octaèdres. Les minéralogistes lui donnent le nom de *blende*.

COMBINAISON DU ZINC AVEC LE CHLORE.

§ 918. Le zinc est facilement attaqué par le chlore gazeux ; il se change en une matière blanche, butyreuse, très-fusible, et qui ne distille qu'à la chaleur rouge. On obtient ce chlorure en dissolution dans l'eau, en traitant le zinc par l'acide chlorhydrique. La dissolution, évaporée, puis abandonnée au refroidissement, se prend en masse cristalline. Le chlorure de zinc est très-soluble dans l'eau, il se dissout aussi en grande quantité dans l'alcool. Lorsqu'on concentre, par ébullition, une dissolution de chlorure de zinc dans l'eau, on reconnaît que la température de l'ébullition s'élève continuellement jusqu'à 250°, point où le chlorure de zinc est devenu anhydre, mais en conservant l'état liquide. On peut ensuite le chauffer jusqu'à 400°, sans qu'il donne des vapeurs très-abondantes. Cette propriété permet d'employer la dissolution de chlorure de zinc, à la place de l'huile, pour former des bains dans lesquels on peut chauffer des corps à une température élevée et déterminable.

Dosage du zinc ; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 919. On précipite ordinairement le zinc de ses dissolutions par le carbonate de soude ; on fait bouillir la liqueur, et on lave le précipité gélatineux d'hydrocarbonate de zinc avec de l'eau bouillante. On le dose à l'état d'oxyde après calcination. Si la liqueur renferme beaucoup de sels ammoniacaux, il faut l'évaporer complétement à sec avec un excès de carbonate de soude, puis reprendre par l'eau.

On précipite souvent le zinc, à l'état de sulfure, par le sulfhydrate d'ammoniaque, on lave le précipité avec de l'eau renfermant une petite quantité de sulfhydrate, afin d'éviter la formation du sulfate de zinc au contact de l'air. On redissout le sulfure hydraté dans l'acide chlorhydrique, et l'on précipite le zinc à l'état de carbonate, par le carbonate de soude.

§ 920. On sépare, en général, le zinc des alcalis et des terres alcalines, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, qui précipite seulement le zinc à l'état de sulfure. La séparation de la baryte se fait plus facilement, en précipitant cette dernière base par l'acide

sulfurique. On peut aussi séparer la chaux de l'oxyde de zinc, en ajoutant à la liqueur qui contient ces deux bases, un excès d'ammoniaque, puis de l'oxalate d'ammoniaque. La chaux se précipite seule à l'état d'oxalate de chaux; l'oxyde de zine reste en dissolution dans l'excès d'ammoniaque.

La séparation de l'oxyde de zinc et de la magnésie se fait au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque; mais il faut avoir soin d'ajouter préalablement à la liqueur un sel ammoniacal, en quantité assez grande pour que cette liqueur ne précipite plus par l'ammoniaque.

On sépare l'oxyde de zinc de l'alumine par l'ammoniaque en excès, qui dissout l'oxyde de zinc et précipite l'alumine. La séparation parfaite est cependant difficile parce que l'alumine se dissout sensiblement dans l'ammoniaque.

L'oxyde de zinc se sépare de l'oxyde de manganèse par la potasse caustique, qui redissout l'oxyde de zinc et laisse l'oxyde de manganèse; surtout, si l'on abandonne la liqueur pendant quelque temps au contact de l'air, pour que le protoxyde de manganèse se change en sesquioxyde. La séparation se fait cependant rarement d'une manière complète, l'oxyde de manganèse retient toujours un peu d'oxyde de zinc; il faut redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et le précipiter de nouveau par un excès de potasse.

Pour séparer le zinc du fer, on commence par faire passer ce dernier métal à l'état de sel de sesquioxyde, par l'acide azotique ou par le chlore; puis on précipite par l'ammoniaque en excès, qui redissout l'oxyde de zinc et précipite seulement l'hydrate de sesquioxyde de fer. Il est bon de redissoudre l'oxyde de fer dans un acide et de le précipiter une seconde fois par l'ammoniaque en excès; on sépare ainsi les petites quantités d'oxyde de zinc qui dans la première précipitation avaient été entraînées par le sesquioxyde de fer.

La séparation du zinc, du cobalt et du nickel présente de grandes difficultés. La meilleure manière consiste à précipiter les métaux ensemble par le carbonate de soude, et à les peser à l'état d'oxydes, après calcination. On place ces oxydes dans une ampoule de verre D (fig. 522), terminée par un tube recourbé *bcd*, qui descend jusqu'au niveau d'une petite quantité d'eau placée dans le flacon E. On fait arriver par le tube *ab*, un courant de gaz acide chlorhydrique sec, et l'on chauffe l'ampoule D avec une lampe à alcool. Les oxydes sont changés en chlorures. Le chlorure de zinc, qui est très-volatil, distille et vient se condenser dans le tube *bcd* et dans l'eau du flacon E. Les chlorures de cobalt ou de nickel restent, au contraire, dans l'am-

poule D. A la fin de l'opération, on détache le tube *bcd*, et on le jette dans le flacon E, où tout le chlorure de zinc se dissout. On traite,

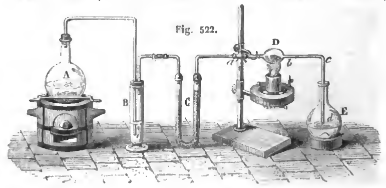


Fig. 522.

d'un autre côté, l'ampoule D, par de l'eau acidulée. Les métaux étant ainsi dissous séparément, on les précipite par les moyens ordinaires.

Métallurgie du zinc.

§ 921. Le principal minerai de zinc est la calamine. Le silicate de zinc est quelquefois mélangé à la calamine; mais, comme il ne donne que très-peu de zinc dans le traitement métallurgique, on ne doit pas le considérer jusqu'ici comme un véritable minerai. On extrait aussi une certaine quantité de zinc de la blende. Les principales mines de calamine sont celles de Tarnowitz en Silésie, de la Vieille-Montagne auprès d'Aix-la-Chapelle, et de plusieurs contrées de l'Angleterre.

La théorie du traitement métallurgique de la calamine est extrêmement simple. La calamine est soumise à une calcination, qui lui fait perdre son acide carbonique et la rend friable. On la réduit en poudre sous des meules verticales, on mélange cette poudre avec du charbon dans des espèces de cornues en terre, que l'on chauffe à une forte chaleur blanche dans des fours. L'oxyde de zinc est réduit par le charbon, du gaz oxyde de carbone se dégage, et le zinc métallique vient se condenser dans des allonges adaptées aux cornues. Ces conditions sont réalisées d'une manière très-diverse dans les différentes usines.

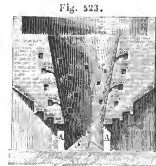
§ 922. Le minerai de la Vieille-Montagne se compose essentiellement de carbonate de zinc, tantôt compacte, et tantôt cristallisé. La gangue est formée exclusivement d'argile plus ou moins ferrugineuse, en masses amorphes, intercalées au milieu des fragments de calamine. Le minerai est abandonné à l'air pendant plusieurs mois, pour laisser déliter l'argile, qui s'en détache alors facilement. Quel-

quefois même, on lui fait subir un véritable débourbage, qui enlève presquo complétement l'argile. On distingue deux classes de minerais, d'après leur aspect et leur composition chimique : la mine blanche et la mine rouge La seconde contient plus de fer que la première ; elle est moins riche en zinc, mais son traitement est plus facile. Voici la composition moyenne de ces deux espèces de minerais :

		Mine blanche.	Mine rouge.
Oxyde de zinc..	Zinc..........	46,6	33,6
	Oxygène......	11,7	8,4
Silice et argile..............		14,0	20,0
Eau et acide carbonique........		22,7	30,0
Sesquioxyde de fer............		5,0	18,0
		100,0	100,0.

Le minerai débourbé est calciné dans des fours coniques, analogues aux fours à chaux. Ces fours (fig. 523), sont chauffés par deux foyers latéraux, recouverts d'une voûte, terminée par un canal qui débouche dans le four par 20 ouvreaux *o*, *o*, *o*, disposés suivant 4 ou 5 rangées en hauteur. Chaque ouvreau a 1 décimètre carré de section. A la partie inférieure du four, sont pratiquées deux ouvertures rectangulaires A, destinées à la sortie du minerai grillé. Deux plaques do fontes *f*, *f* inclinées à 45°, divisent la colonne descendante de minerai, et facilitent sa sortie du four. La calcination est continue. Le minerai est chargé par le haut; on mélange le gros et le menu, de manière à régler convenablement le passage de la flamme. Lo minerai perd, pendant sa calcination, son eau et son acide carbonique; le déchet est d'environ 25 pour 100. Le chauffage des fours se fait à la houille.

Fig. 523.



Le minerai calciné est réduit en poudre fine sous des meules verticales, puis tamisé, et envoyé à l'usine de réduction.

Le fourneau de réduction se compose de 4 fours accolés. Chacun de ces fours a la forme d'un berceau cylindrique A (fig. 524 et 525) dont l'arête supérieure se trouve à 2^{m},60 au-dessous de la sole. La partie postérieure du four est formée par un mur *bd*, incliné vers l'arrière ; la partie antérieure *ac* est, au contraire, complétement ouverte. Le foyer F se trouve au-dessous de la sole, et la flamme

pénètre dans le four par 4 ouvreaux *o*, *o*. Au sommet de la voûte se trouvent deux carneaux U, U, qui débouchent dans une cheminée

Fig. 524. Fig. 525.

placée au milieu du massif. Cette cheminée sert pour les fours ; elle est divisée en 4 compartiments, munis chacun d'un registre particulier T. On dispose dans chaque four 42 cornues en terre réfractaire. Ces cornues se composent de grands tuyaux cylindriques en terre *bd* (fig. 526), fermés à un bout *d*, de $1^m,10$ de longueur, et



Fig. 526. Fig. 527. Fig. 528.

de $0^m,15$ de diamètre intérieur. On engage dans chacun de ces tubes un tuyau conique en fonte *cd* (fig. 527), de $0^m,40$ de longueur ; et sur ce tuyau, qui fait l'office de condenseur, on adapte un second tuyau conique en tôle *ef* (fig. 528), qui ne présente en *f* qu'une ou-

verture de 2 centimètres. Les tuyaux en terre sont disposés dans le four, sur 8 rangées dans le sens de la hauteur. A cet effet, la paroi postérieure *bd* du four (fig. 524) présente 8 banquettes saillantes, sur lesquelles s'appuient les fonds fermés des tubes. Sur la face antérieure *ac* du four, qui est ouverte, sont disposées 8 plaques de fonte, maintenues par des briques, et qui sont destinées à recevoir les parties antérieures des tubes. On donne aux tubes une petite inclinaison vers l'avant. Le chauffage des fours a lieu d'une manière continue pendant 2 mois, au bout desquels on est ordinairement obligé d'arrêter, pour réparer les fours.

Pour mettre en feu un fourneau neuf, on commence par fermer la face ouverte du four, avec des débris de briques et de creusets reliés avec du mortier. On chauffe pendant plusieurs jours, en commençant par un feu très-faible, et élevant successivement la température jusqu'à la chaleur blanche. Après 4 jours de ce chauffage préliminaire, on introduit les tubes dans le four. A cet effet, on démolit successivement la paroi antérieure mobile, et l'on place les tubes qui ont été préalablement chauffés au rouge dans un fourneau particulier. On lute, avec du mortier, les interstices qui restent libres entre le tube et le compartiment antérieur qu'il traverse; enfin, l'on adapte à chaque tube son allonge conique en fonte.

Lorsque les creusets sont disposés dans le four, on y introduit d'abord une petite quantité de mélange de minerai et de charbon; on augmente ces charges successivement, et ce n'est qu'au bout de quelques jours que le fourneau a pris sa marche normale. C'est à ce moment seulement que nous considérerons l'opération.

Le minerai est apporté dans une caisse en bois, où on le mélange avec le charbon, en ajoutant un peu d'eau. On emploie, pour un chargement des fours, 500 kilogr. de calamine calcinée, et 250 kilogr. de houille sèche, préalablement pulvérisée; on mêle intimement ces matières avec une pelle en fer. Le chargement commence à 6 heures du matin. On a enlevé préalablement de chaque tube les résidus de la précédente distillation, et on a nettoyé, avec un ringard en fer, l'intérieur des tubes et des récipients en fonte. On charge d'abord les tubes inférieurs. Le mélange est introduit à l'aide de pelles en tôle (fig. 529), de forme demi-cylindrique, et fixées à l'extrémité

Fig. 529.



d'un manche de fer. Lorsque le chargement est terminé, on pousse le feu. Bientôt il se dégage une grande quantité d'oxyde de carbone qui brûle avec une flamme bleue à l'orifice des récipients de fonte.

Au bout de quelque temps, cette flamme prend plus d'éclat ; elle devient d'un blanc verdâtre, et dégage des fumées blanches. La distillation du zinc commence alors ; on adapte aussitôt sur les tubes de fonte les allonges en tôle. Quelques soins que l'on donne à la conduite du feu pour que les diverses parties du four acquièrent à peu près la même température, la chaleur est toujours moins forte dans les régions supérieures du four ; aussi a-t-on soin de ne charger dans les tubes supérieurs que le minerai plus facile à réduire, c'est-à-dire la mine rouge ; tandis qu'on charge les tubes inférieurs en mine blanche. Au bout de 2 heures de feu, l'ouvrier détache les allonges de tôle, et les secoue au-dessus d'un vase en tôle. Il s'en détache une poussière de zinc et d'oxyde de zinc, appelée *cadmie*, que l'on ajoute au minerai destiné aux opérations suivantes. Un aide approche alors de l'ouverture de chaque récipient de fonte une grande cuiller en tôle (fig. 530), appelée *poélon*, tandis que le maître ouvrier y introduit un racloir en fer, à l'aide duquel il fait sortir le zinc distillé, qui s'est accumulé à l'état liquide au bas de l'allonge ; il détache de même les gouttelettes qui sont restées adhérentes aux parois. Le zinc liquide, recueilli dans les poêlons, est recouvert de crasses métalliques, formées principalement d'oxyde de zinc. On les enlève avec soin, puis on coule le zinc dans des lingotières qui lui donnent la forme de plaques rectangulaires, du poids de 30 à 35 kilogr. On replace de suite les allonges en tôle, et on continue le feu. Au bout de 2 heures, on fait un second tirage, et ainsi de suite jusque vers 5 heures du soir, heure à laquelle l'opération est terminée.

Fig. 530.



On procède alors immédiatement au nettoyage des tubes, pour les disposer à recevoir une nouvelle charge de minerai, et l'on remplace ceux qui se sont altérés dans la précédente opération. On fait donc en 24 heures deux opérations qui fournissent ensemble environ 300 kil. de zinc et 15 à 25 kil. de poussier métallique. La calamine donne, dans ce traitement, environ 31 pour 100 de zinc ; il en reste de 11 à 12 pour 100 dans le résidu. En prolongeant plus longtemps la chauffe, et en élevant davantage la température, cette dernière portion de métal se dégagerait presque complétement ; mais les tubes de terre se déformeraient et seraient mis hors de service.

La plus grande partie du zinc fabriqué étant employée à l'état laminé, il est nécessaire, pour l'amener à cet état, de refondre de nouveau les lingots. Cette refonte a lieu dans un fourneau à réverbère, dont la sole est elliptique et un peu inclinée vers l'arrière. Au point le plus bas de la sole, se trouve un creuset hémisphérique,

dans lequel vient se rassembler le zinc fondu. La sole est en terre réfractaire. On puise le zinc fondu dans le creuset, et on le coule dans de nouvelles lingotières qui lui donnent la forme de plaques d'une épaisseur convenable pour le laminage. Ces plaques sont réchauffées dans un second four, accolé au premier, et chauffé par les gaz chauds qui sortent de celui-ci. Quand les plaques sont à une température qui ne dépasse pas 100°, on les introduit entre des laminoirs en fonte. Lorsqu'elles ont acquis l'épaisseur convenable, on les découpe en feuilles rectangulaires, de la dimension demandée. Les rognures sont mises à la refonte. Anciennement, on refondait le zinc dans de grandes chaudières de fonte; mais ces chaudières étaient percées promptement, et le zinc perdait beaucoup de ses qualités en se combinant avec une petite quantité de fer.

§ 923. Les fourneaux et les vases distillatoires de la Silésie diffèrent notablement de ceux qui sont employés en Belgique. La figure 531

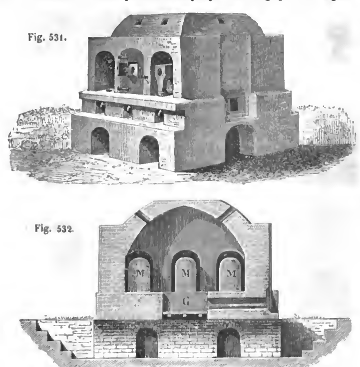


Fig. 531.

Fig. 532.

représente l'aspect extérieur d'un fourneau silésien, et la figure 532 en montre une coupe verticale. La distillation a lieu dans des espèces

de moufles en terre cuite M (fig. 533 et 534) de 1m,40 environ de

Fig. 533.

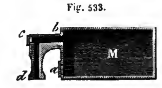
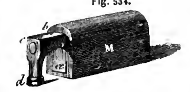


Fig. 534.



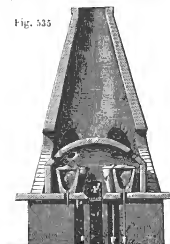
longueur, de 0m,55 de haut et de 0m,22 de large. La face antérieure de ces moufles est percée de 2 ouvertures. L'ouverture inférieure *a*, qui sert à retirer le résidu de la distillation, est fermée pendant l'opération par une porte en argile, exactement lutée. Dans l'ouverture supérieure, on a engagé un tube en terre *bcd*, coudé à angle droit, et qui est ouvert en *d*. Une ouverture *c* permet de charger le minerai, à l'aide d'une cuiller demi-cylindrique. Cette ouverture est fermée pendant la distillation avec un bouchon en terre cuite. Vingt moufles de cette espèce sont disposées, sur deux rangs, dans un four dont les deux parois latérales présentent des ouvertures destinées à laisser passer les moufles, et fermées par des portes en tôle qui s'opposent à un refroidissement trop rapide des allonges *bcd*. Ce four est chauffé avec de la houille placée sur la grille G. On charge les moufles avec un mélange de volumes égaux de calamine calcinée et de houille sèche menue. La calamine est employée sous forme de petits grains de la grosseur d'un pois. Le zinc distillé s'écoule par l'ouverture *d* de l'allonge, et est recueilli dans les espaces *t* du fourneau. L'opération dure 24 heures. Les résidus forment une masse verdâtre à demi fondue, qui ne retient que $\frac{1}{2}$ pour 100 de zinc. L'avantage de la méthode silésienne sur la méthode de la Vieille-Montagne, tient à ce que, dans la première méthode, les vases distillatoires, étant soutenus sur toute leur base, ne s'affaissent pas sous le poids de la charge, et peuvent être chauffés jusqu'à ce que tout le zinc se soit dégagé. Mais il y a une portion de zinc plus considérable qui brûle au contact de l'air et se change en oxyde.

Le grillage de la calamine a lieu dans des fours à réverbère chauffés par la flamme perdue du fourneau de réduction. La Silésie fournit la plus grande partie du zinc que l'on consomme dans les arts.

§ 924. Dans les procédés belge et silésien, la distillation du zinc a lieu *per ascensum;* le procédé employé en Angleterre nous donne un exemple de la distillation *per descensum*. Le four de réduction anglais ressemble beaucoup, par sa forme, aux fours de verrerie, il est circulaire (fig. 535); le foyer F se trouve au milieu, à une certaine distance au-dessous de la sole. Le minerai, mélangé de char-

bon, est chargé dans des creusets *c*, disposés autour du foyer. La voûte est percée de plusieurs ouvertures qui servent à l'enfournement des creusets. Le fond de chaque creuset est percé d'une ouverture, dans laquelle on engage un tube *tt'* en fer, qui traverse un trou ménagé dans la sole du fourneau, et va déboucher à l'extérieur. L'ouverture supérieure du tube est fermée, avant le chargement, avec un tampon de bois qui, en se carbonisant pendant l'opération, devient assez poreux pour laisser passer la vapeur de zinc, tout en retenant le minerai. Chaque pot est recouvert d'un couvercle exactement luté avec de l'argile. Le zinc distillé se condense dans le tuyau en fer *tt'*, et tombe sous forme de gouttelettes dans un récipient en tôle *u* placé dessous. De temps en temps, on introduit dans les tuyaux une tige de fer pour en détacher le zinc qui s'y est solidifié, et qui pourrait finir par les boucher complétement.

Fig. 535



§ 925 On extrait aussi une certaine quantité de zinc de la blende que l'on trouve en abondance dans un grand nombre de localités. A cet effet, on grille la blende d'une manière aussi complète que possible. On commence par lui faire subir un premier grillage en tas, qui enlève la plus grande partie du soufre, et rend le minerai très-friable. On le grille ensuite dans un fourneau à réverbère, pour achever l'oxydation. Le minerai grillé se compose d'oxyde de zinc et de sulfate. On le réduit par le charbon dans des vases distillatoires, comme la calamine.

CADMIUM.

Equivalent = 696,8.

§ 926. Le cadmium * est un métal encore plus volatil que le zinc; il distille à la chaleur rouge. Cette distillation peut se faire dans des cornues de verre peu fusible. Pour obtenir du cadmium pur, on chauffe, dans une cornue, un mélange d'oxyde ou de carbonate de cadmium et de charbon; le cadmium se sublime et vient se condenser en gouttelettes dans le col de la cornue. Les petites gouttelettes cristallisent souvent en se solidifiant, et il est facile de reconnaître que la forme cristalline du métal appartient au système régulier.

Le cadmium est un métal blanc, plus gris que l'étain. Il jouit d'une malléabilité et d'une ductilité assez grandes; on peut le réduire en feuilles minces et l'étirer en fils très-fins; sa densité est 8,7; il fond longtemps avant la chaleur rouge. Le cadmium ne s'oxyde pas sensiblement à la températnre ordinaire; chauffé, sa vapeur s'enflamme et brûle avec éclat. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu dissolvent le cadmium, avec dégagement de gaz hydrogène.

COMBINAISON DU CADMIUM AVEC L'OXYGÈNE.

§ 927. Le seul oxyde connu de cadmium s'obtient, soit en chauffant le métal au contact de l'air, soit en le traitant par l'acide azotique, et décomposant ensuite l'azotate par la chaleur. Cet oxyde forme une poudre brune, qui résiste à la plus haute température sans se volatiliser, ni se fondre. Il se combine très-bien avec les acides, et forme des sels, qui sont incolores, quand l'acide n'est pas lui-même coloré. Si l'on verse de la potasse ou de la soude caustique dans un sel de cadmium, on obtient un précipité blanc, qui est de l'oxyde de cadmium hydraté.

L'oxyde de cadmium est composé de :

Cadmium.........	87,45
Oxygène.........	12,55
	100,00

On déduit de là l'équivalent du cadmium = 696,8.

* Découvert en 1818 par Hermann et Stromeyer.

Sels formés par l'oxyde de cadmium.

§ 928. Les sels de cadmium sont incolores, la plupart cristallisent facilement. Les alcalis fixes en précipitent de l'hydrate d'oxyde de cadmium gélatineux qui ne se redissout pas dans un excès de réactif. L'ammoniaque donne le même précipité, mais un excès d'ammoniaque le redissout facilement. Les carbonates alcalins donnent un précipité blanc, qui est un carbonate simple de cadmium, $CdO.CO^2$; ce précipité ne se redissout pas dans un excès de carbonate alcalin, ni même dans le carbonate d'ammoniaque. L'hydrogène sulfuré produit, dans les sels de cadmium, même lorsque leurs dissolutions renferment un assez grand excès d'acide, un précipité d'un très-beau jaune. Les sulfhydrates alcalins font naître le même précipité, qui ne se dissout pas dans un excès de sulfhydrate. Une lame de zinc, plongée dans la dissolution d'un sel de cadmium, précipite le métal sous forme de paillettes cristallines.

Le *sulfate de cadmium* cristallise avec 4 équivalents d'eau.

COMBINAISON DU CADMIUM AVEC LE SOUFRE.

§ 929. Le *sulfure de cadmium* se rencontre cristallisé dans la nature, mais c'est un minerai assez rare. On l'obtient artificiellement, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la dissolution d'un sel de cadmium. Le précipité d'un beau jaune, qui se forme, est employé dans la peinture. Le sulfure de cadmium peut être préparé également par voie sèche, en chauffant de l'oxyde de cadmium avec du soufre. Ce sulfure n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique étendu, mais il se dissout dans l'acide concentré avec dégagement de gaz hydrogène.

COMBINAISON DU CADMIUM AVEC LE CHLORE.

§ 930. Le *chlorure de cadmium* s'obtient en chauffant le métal dans un courant de chlore; il se forme une matière fusible, blanche, qui se sublime quand on chauffe davantage. En dissolvant le cadmium dans l'acide chlorhydrique, ou dans l'eau régale avec excès d'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution de chlorure hydraté qui cristallise facilement, et perd son eau par la chaleur, sans se décomposer.

Dosage du cadmium; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 931. Le cadmium se dose à l'état d'oxyde de cadmium calciné. Quand il se trouve dans une dissolution, on le précipite par le carbonate de soude à la température de l'ébullition. La précipitation est complète, lors même que la liqueur renferme des sels ammoniacaux.

On sépare facilement le cadmium de tous les métaux que nous avons étudiés jusqu'ici, en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique à travers les dissolutions, légèrement acidulées par un acide minéral. Le cadmium se précipite seul à l'état de sulfure. On lave ce précipité avec de l'eau renfermant un peu d'acide sulfhydrique; on le redissout dans de l'acide azotique, et on précipite la dissolution à chaud par du carbonate de soude.

Extraction du cadmium.

§ 932. Le cadmium existe dans la nature à l'état d'oxyde, ou de carbonate, disséminé en petite quantité dans la calamine. La calamine exploitée dans la Silésie est celle qui en renferme le plus. Lorsqu'on traite le minerai pour en extraire le zinc, le cadmium se réduit en même temps; et, comme il est beaucoup plus volatil que le zinc, il se dégage le premier et vient brûler à l'air avec les premières portions de zinc qui deviennent libres. Il se forme ainsi une poussière, plus ou moins brunâtre, composée d'oxyde de zinc et de 5 à 6 pour 100 d'oxyde de cadmium. Cet oxyde est mélangé avec le quart de son poids de charbon, puis chauffé dans des tuyaux en fer jusqu'au rouge. La plus grande partie du zinc reste dans le résidu, parce que la température n'est pas suffisamment élevée; mais le cadmium distille avec une portion de zinc, et se condense dans un second tube de tôle qui sert de récipient. En soumettant le produit à une seconde opération toute semblable, on obtient du cadmium qui ne renferme plus que quelques centièmes de zinc. Pour constater son degré de pureté, on le frappe à coups de marteau; il suffit d'une petite quantité de zinc pour lui ôter sa malléabilité. On achève de purifier le métal en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique, et en le précipitant ensuite par une lame de zinc.

ÉTAIN.

Équivalent = 735,3.

§ 933. L'étain du commerce n'est jamais absolument pur, il renferme toujours de petites quantités d'arsenic et de quelques métaux étrangers; cependant, l'étain de Malacca approche de la pureté parfaite. Pour obtenir l'étain chimiquement pur, on attaque le métal du commerce par l'acide azotique, qui le transforme en une poudre blanche insoluble, formée d'acide stannique, et qui oxyde les matières étrangères. On lave l'acide stannique par l'acide chlorhydrique faible, pour enlever plus sûrement les matières étrangères; puis on le réduit à l'état métallique, en le chauffant dans un creuset brasqué.

L'étain est un métal blanc, qui se rapproche de l'argent par son aspect et son éclat. Il est doué d'une certaine saveur et d'une odeur caractéristique, sensible surtout quand on a tenu pendant quelque temps le métal entre les doigts. L'étain est très-malléable; on peut le réduire par le battage en feuilles très-minces; sa malléabilité est encore plus grande à 100° qu'à la température ordinaire; mais il a peu de ténacité, car un fil de 2 millimètres rompt sous une charge de 24 kilogr. Lorsqu'on courbe une tige d'étain, on entend un bruit particulier, un craquement, que l'on appelle *cri de l'étain*. Ce bruit tient à ce que le métal présente à l'intérieur une texture cristalline. Les parties cristallines frottent les unes sur les autres, quand on courbe la tige; celle-ci s'échauffe notablement à l'endroit où a lieu cette friction intérieure, et, si l'on répète la courbure un certain nombre de fois dans le même point, le dégagement de chaleur devient très-sensible à la main.

L'étain fond à 228°; il produit des vapeurs sensibles à la chaleur blanche, mais ces vapeurs n'ont qu'une faible tension, car le métal n'éprouve qu'une perte de poids très-légère à la température du feu de forge. L'étain a une grande tendance à la cristallisation; on met facilement sa texture cristalline en évidence, en attaquant sa surface par un acide qui enlève la pellicule extérieure. Cette surface du métal paraît alors *moirée*, par suite des réflexions inégales et dans divers sens que la lumière subit sur les tranches des feuillets cristallins mises à nu par l'acide. On peut faire cristalliser l'étain par fusion, en fondant dans un vase plusieurs kilogrammes de métal, et laissant ce vase refroidir lentement dans un bain de sable chauffé. Lorsqu'il s'est formé une croûte solide à la surface, on la perce avec un charbon incandescent, et l'on fait écouler le métal resté

liquide. On trouve alors sur les parois du vase des cristaux souvent assez gros, mais qui sont rarement terminés d'une manière nette.

En précipitant l'étain par voie galvanique, on peut l'obtenir cristallisé en longs prismes brillants, dont la forme n'a pas encore été déterminée exactement. A cet effet, on verse dans un verre à pied une dissolution concentrée de protochlorure d'étain, et, par-dessus, avec précaution, une couche d'eau pure, puis on place dans le verre une lame d'étain qui traverse les deux couches. La lame d'étain se recouvre bientôt de beaux cristaux métalliques très-brillants.

La densité de l'étain est 7,29; elle n'augmente pas sensiblement par le martelage du métal.

L'étain ne peut pas être réduit en poudre sous le pilon; il est trop malléable. Quand on veut l'avoir très-divisé, on emploie de la limaille d'étain ou les feuilles d'étain très-minces qu'on trouve dans le commerce, et qui servent à envelopper des bonbons ou du chocolat. On peut aussi obtenir l'étain très-divisé par un procédé particulier. On fond le métal dans une capsule, puis, en le battant rapidement avec un gros pinceau jusqu'à ce qu'il soit entièrement refroidi, on le réduit en une foule de petits globules, d'une extrême ténuité. On peut les séparer en globules de différentes grosseurs, en leur faisant subir une espèce de lévigation.

L'étain ne s'altère pas sensiblement à l'air, à la température ordinaire. A la température de sa fusion, il se recouvre promptement d'une pellicule grise, qui est un mélange de protoxyde d'étain et d'acide stannique. L'oxydation marche plus rapidement à une température plus élevée; à la chaleur blanche, il y a une véritable combustion avec une flamme blanche. L'étain décompose la vapeur d'eau à la chaleur rouge, et se change en acide stannique.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'étain avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide sulfurique étendu l'attaque également à chaud avec dégagement de gaz hydrogène, mais l'oxydation du métal ne se fait que très-lentement. L'acide sulfurique, concentré et chaud, attaque énergiquement l'étain; il se dégage de l'acide sulfureux, et le métal se change en sulfate de protoxyde. L'acide azotique oxyde facilement l'étain et le transforme en acide stannique. Si l'acide azotique est concentré, il se dégage du deutoxyde d'azote en abondance. Si l'acide est très-étendu, la transformation de l'étain en acide stannique a lieu sans dégagement de gaz; l'eau et l'acide azotique sont décomposés simultanément, et il se forme de l'azotate d'ammoniaque (§ 122). Lorsque l'acide azotique est au maximum de concentration, c'est-à-dire à l'état de monohydrate, $AzO^5 + HO$, il n'attaque pas

l'étain, et ce métal conserve son brillant. Mais, si l'on vient à verser quelques gouttes d'eau dans l'acide, l'attaque se fait avec une violence extrême, et le liquide est souvent projeté hors du vase par le dégagement subit et tumultueux du gaz.

L'eau régale dissout facilement l'étain; si l'acide chlorhydrique domine dans le mélange, il se forme du perchlorure d'étain soluble.

L'étain décompose l'eau en présence des alcalis fixes. Si l'on chauffe ce métal avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude, de l'hydrogène se dégage, et il se forme un stannate alcalin.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC L'OXYGÈNE.

§ 934. On connaît deux combinaisons bien définies de l'étain avec l'oxygène :

Le protoxyde d'étain, SnO;

Le bioxyde d'étain, SnO^2, ou acide stannique.

Ces deux oxydes peuvent se combiner entre eux, et donnent plusieurs oxydes intermédiaires.

Protoxyde d'étain, SnO.

§ 935. On prépare le protoxyde d'étain, en précipitant par le carbonate d'ammoniaque une dissolution de protochlorure d'étain, SnCl, l'acide carbonique se dégage, et il se forme un précipité blanc d'hydrate de protoxyde. Si l'on fait bouillir la liqueur avec le précipité, celui-ci abandonne son eau combinée, et se change en une poudre d'un gris noir, qui est du protoxyde anhydre. Le protoxyde, ainsi préparé, est très-avide d'oxygène; il s'oxyde rapidement au contact de l'air, et se change en bioxyde. On obtient cet oxyde plus fortement agrégé, et, par suite, plus stable, en précipitant le protochlorure d'étain par de la potasse caustique. L'oxyde se sépare d'abord à l'état d'hydrate, qui se combine avec l'excès de potasse pour former un véritable sel, dans lequel il joue le rôle d'acide. Mais, en faisant bouillir la liqueur, cette combinaison se détruit, et l'oxyde se précipite à l'état anhydre, sous forme de petits cristaux noirs qui peuvent être lavés et séchés au contact de l'air, et qui se conservent ensuite indéfiniment, sans altération. Lorsqu'on chauffe cette matière à une température d'environ 250° dans un bain d'huile, elle décrépite brusquement, augmente considérablement de volume apparent, et se change en une foule de petites lamelles brunes, douces au toucher. L'oxyde n'a pas changé de poids pendant cette transformation, de sorte que celle-ci doit être attribuée à un mouve-

ment moléculaire, déterminé probablement par un changement de système cristallin. On obtient immédiatement cette modification brune du protoxyde d'étain, en précipitant la dissolution du protochlorure d'étain par un excès d'ammoniaque et faisant bouillir la liqueur. Quand on l'évapore dans le vide, la dissolution du protoxyde d'étain dans la potasse laisse déposer des cristaux noirs de la première modification de l'oxyde. Si l'on fait, au contraire, bouillir rapidement une dissolution de protoxyde d'étain dans la potasse, de façon à amener la liqueur à un grand état de concentration, le protoxyde d'étain se décompose en étain métallique qui se sépare, et en acide stannique qui reste combiné avec la potasse :

$$2(KO.SnO) = Sn + KO.SnO^2 + KO.$$

Enfin, on peut obtenir le protoxyde d'étain sous forme d'une poudre rouge, en décomposant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, faisant bouillir quelques instants la liqueur, puis l'évaporant à une douce chaleur. Sous l'influence du sel ammoniac qui s'est formé dans la réaction, le protoxyde d'étain se change en petits grains d'un beau rouge. L'oxyde rouge se change en oxyde brun, par le frottement d'un corps dur.

Le protoxyde d'étain, chauffé au contact de l'air, prend feu comme de l'amadou, et se change en acide stannique :

Le protoxyde d'étain est composé de :

Étain....................	88,03
Oxygène................	11,97
	100,00

Ce qui donne pour équivalent de l'étain le nombre 735,3.

Acide stannique, SnO^2.

§ 936. L'acide stannique peut être obtenu sous deux modifications isomériques, qui se distinguent nettement l'une de l'autre par leurs propriétés chimiques. La première modification, à laquelle on donne le nom d'*acide métastannique*, est la poudre blanche qu'on obtient en traitant l'étain par l'acide azotique. La seconde, à laquelle on conserve le nom d'*acide stannique*, se prépare en décomposant le perchlorure d'étain, $SnCl^2$, par l'eau, ou un stannate soluble par un acide.

L'*acide métastannique* se trouve cristallisé dans la nature. Il forme, au milieu de quelques roches anciennes, de beaux cristaux, très-brillants, ordinairement d'un brun foncé, mais donnant une poudre

d'un blanc jaunâtre. On obtient le même corps en oxydant l'étain par l'acide azotique ; il se forme une poudre blanche qui est un hydrate, mais que la calcination change en acide métastannique anhydre. L'acide métastannique hydraté, tel qu'il se forme par l'action de l'acide azotique sur l'étain métallique, a pour formule SnO^2+2HO, quand il a été desséché à l'air. Il perd la moitié de son eau à la température de 100°, et présente alors la composition SnO^2+HO. A une plus haute température, il perd complétement son eau.

L'acide métastannique ne se décompose pas par la chaleur seule, mais il se décompose facilement au contact du charbon et des gaz combustibles, il se change alors en étain métallique. L'acide métastannique est insoluble dans l'eau et dans les acides azotique et sulfurique étendus. L'acide sulfurique concentré le dissout, au contraire, en quantité notable, et la combinaison ne se détruit pas quand on ajoute de l'eau à la liqueur; mais, si l'on fait bouillir, l'acide métastannique se sépare à l'état d'hydrate SnO^2+2HO. L'acide chlorhydrique le dissout, et le transforme en perchlorure d'étain $SnCl^2$.

L'acide métastannique forme avec les alcalis des sels cristallisables. Il se dissout facilement à froid dans une dissolution de potasse et si l'on ajoute des fragments de potasse à la liqueur, on affaiblit assez son pouvoir dissolvant pour que le métastannate de potasse se dépose sous la forme d'une croûte cristalline. On sépare ces cristaux et on les étend sur une plaque de porcelaine dégourdie, qui absorbe l'eau mère dont sont mouillés les cristaux. L'analyse a montré que ce sel présentait la formule $KO.5SnO^2+4HO$. Le métastannate de soude présente une formule toute semblable. On peut conclure de là que l'équivalent de l'acide stannique, qui se combine avec 1 éq. de base, n'est pas SnO^2, mais Sn^5O^{10}. Le métastannate de potasse se dissout dans l'eau sans altération ; la liqueur évaporée ne cristallise pas, elle laisse un résidu gommeux. Chauffée au rouge, la combinaison se détruit, l'acide métastannique devient anhydre, et l'eau n'enlève que de la potasse pure. Un acide, versé dans la dissolution d'un métastannate alcalin, précipite l'acide métastannique, sous la forme d'une matière gélatineuse qui paraît renfermer plus d'eau que l'hydrate $Sn^5O^{10}+10HO$. Ce précipité gélatineux se dissout dans l'ammoniaque, tandis que l'hydrate $Sn^5O^{10}+10HO$ ne s'y dissout pas. Une température peu élevée, inférieure même à celle de l'ébullition de l'eau, fait passer l'acide gélatineux à l'état d'hydrate, insoluble dans l'ammoniaque.

L'*acide stannique* s'obtient en décomposant le perchlorure d'étain

par l'eau, ou un stannate soluble par un acide. C'est un précipité blanc, gélatineux, insoluble dans l'eau, mais qui se dissout facilement dans les acides azotique et sulfurique étendus, tandis que l'acide métastannique y est insoluble. L'acide stannique, desséché dans le vide, a pour formule $SnO^2.HO$. Une faible élévation de température le fait passer à la modification métastannique, même sans lui faire perdre d'eau. Lorsqu'on fait passer du bichlorure d'étain et de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, les parois de ce tube se recouvrent de petits cristaux d'acide métastannique, mais qui appartiennent à un autre système cristallin que l'acide métastannique naturel.

L'acide stannique se dissout facilement dans les dissolutions alcalines. La liqueur, évaporée dans le vide, donne de beaux cristaux incolores et transparents, qui ont pour formule $KO.SnO^2+4HO$. On voit par là que l'acide stannique sature 4 fois plus de base que l'acide métastannique. On obtient le même sel en chauffant de l'acide métastannique avec un excès de potasse, dans un creuset d'argent. L'acide métastannique se transforme alors en acide stannique. On reconnaît facilement le moment où la transformation est complète, en prenant une petite quantité de matière, la dissolvant dans l'eau, et y versant un excès d'acide azotique. L'acide stannique, qui se précipite d'abord, se redissout dans la liqueur acide. S'il restait de l'acide métastannique, celui-ci ne se dissoudrait pas. Le stannate de potasse, chauffé, ne se décompose pas comme le métastannate; il perd son eau, mais il se redissout dans l'eau, sans altération.

§ 937. On connaît plusieurs oxydes d'étain, intermédiaires entre le protoxyde d'étain et l'acide stannique. Si l'on fait digérer de l'acide métastannique hydraté avec une dissolution concentrée de protochlorure d'étain, la liqueur devient fortement acide et l'acide métastannique se transforme en une poudre jaunâtre que l'on peut considérer comme une combinaison d'acide métastannique et de protoxyde d'étain, ayant pour formule $SnO.Sn^5O^{10}+4HO$. On obtient un autre oxyde d'étain intermédiaire en mêlant de l'hydrate de sesquioxyde de fer avec une dissolution de protochlorure d'étain. Il se forme un précipité jaunâtre, qu'on peut considérer comme un stannate de protoxyde d'étain $SnO.SnO^2$.

Sels formés par le protoxyde d'étain.

§ 938. On ne connaît qu'un petit nombre de sels formés par le protoxyde d'étain. On obtient le *sulfate de protoxyde d'étain* en saturant, à chaud, de l'acide sulfurique étendu, par de l'hydrate de protoxyde d'étain récemment préparé et humide. L'oxyde se dissout,

et, par le refroidissement, il se dépose de petites lamelles cristallines de sulfate de protoxyde d'étain, $SnO.SO^3$. Ce sel se dissout facilement, et sans altération, dans l'eau froide; mais la chaleur le décompose dans sa dissolution, et il se précipite un sous-sulfate. Le sulfate de protoxyde d étain forme, avec les sulfates alcalins, des sulfates doubles, plus stables que le sulfate simple d'étain; on peut les obtenir cristallisés.

On prépare un *azotate de protoxyde d'étain* en dissolvant l'hydrate de protoxyde d'étain dans de l'acide azotique faible. Le sel reste en dissolution ; mais il se décompose lorqu'on évapore la liqueur, et il se transforme en acide stannique.

Sels formés par les acides stannique et métastannique, jouant le rôle de base.

§ 939. Nous avons vu que l'acide métastannique se combinait avec les acides concentrés, et que l'acide stannique se dissolvait, même dans les acides étendus. Il se forme ainsi de véritables sels ; dans lesquels ces corps jouent le rôle de bases; mais ces sels ont été trop peu étudiés pour que nous ayons besoin de nous y arrêter.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC LE SOUFRE.

§ 940. L'étain forme avec le soufre deux combinaisons : la première SnS, correspond au protoxyde; la seconde, SnS^2; correspond à l'acide stannique.

On prépare le *protosulfure d'étain* en chauffant au rouge, dans un creuset de terre, un mélange d'étain en limaille et de soufre. Il est nécessaire de pulvériser le produit de cette première opération, et de le chauffer avec une nouvelle quantité de soufre ; on obtient ainsi une masse d'un gris foncé, à larges lames cristallines très-brillantes. Le même sulfure se précipite hydraté quand on fait passer un courant de gaz acide sulfhydrique à travers une dissolution de protochlorure d'étain. Le précipité est d'un brun foncé, presque noir. L'acide chlorhydrique concentré dissout le protosulfure d'étain, avec dégagement d'hydrogène sulfuré; mais la présence d'un petit excès de cet acide, dans une dissolution étendue d'un sel d'étain, n'empêche pas ce sel d'être précipité complétement par l'hydrogène sulfuré.

Le perchlorure d'étain, $SnCl^2$, donne, avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune qui est du *bisulfure d'étain*, SnS^2, hydraté. Si l'on fait passer le gaz sulfhydrique et des vapeurs de perchlorure d'étain anhydre à travers un tube chauffé au rouge sombre .le bisulfure d'é-

tain anhydre se dépose sous forme de lamelles cristallines très brillantes, d'un beau jaune d'or. On prépare dans les arts ce même sulfate cristallin par voie sèche; on l'y emploie, sous le nom d'*or mussif*, pour bronzer le bois. Ce produit s'obtient de la manière suivante: on forme un amalgame de 12 parties d'étain et de 6 parties de mercure; on pulvérise cet amalgame dans un mortier, et on le mélange avec 7 parties de soufre en fleur, et 6 parties de sel ammoniac. On chauffe le mélange dans un matras à long col, disposé dans un bain de sable dont on élève progressivement la température jusqu'au rouge sombre. Du soufre, du sel ammoniac, du sulfure de mercure, et du protochlorure d'étain, viennent se condenser sur le dôme et dans le col du matras; l'or mussif reste au fond, sous la forme d'une masse dorée, très-légère, formée par la réunion d'une foule de petites lamelles cristallines. La théorie de cette opération est assez complexe. L'étain, très-divisé, chauffé avec le soufre, à une température peu élevée, se change en bisulfure; mais ce bisulfure est amorphe et ne présente pas les paillettes dorées qui seules lui donnent son application dans les arts. Si on le chauffe davantage, il abandonne la moitié de son soufre, et passe à l'état de monosulfure. Le sel ammoniac, que l'on ajoute au mélange, empêche cette trop grande élévation de température, parce que, en se volatilisant au-dessous du rouge sombre, il absorbe une quantité notable de chaleur latente; il facilite en même temps la sublimation, et par suite la cristallisation de l'or mussif qui est entraîné par cette vapeur.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC L'ARSENIC.

§ 941. L'étain et l'arsenic se combinent facilement, et en toutes proportions; il en résulte des composés très-cassants, et à texture cristalline. Les arséniures d'étain, traités par l'acide chlorhydrique, dégagent des mélanges d'hydrogène pur et d'hydrogène arsénié.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC LE CHLORE.

§ 942. L'étain forme, avec le chlore, deux combinaisons: le protochlorure d'étain, $SnCl$, qui correspond au protoxyde, et le bichlorure, $SnCl^2$, correspondant à l'acide stannique.

On obtient le *protochlorure d'étain* en dissolvant l'étain dans de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant; la dissolution a lieu avec dégagment de gaz hydrogène. On prépare ce sel en grand, dans les fabriques, pour les usages de la teinture. On chauffe, dans de grandes cornues, des barres d'étain courbées, avec de l'acide chlorhydrique concentré. On décante la liqueur saturée, et, par

l'évaporation, on en sépare le protochlorure d'étain sous forme de cristaux hydratés; ces cristaux ont pour formule $SnCl + 2HO$.

Le protochlorure d'étain se dissout sans altération dans une petite quantité d'eau; mais une grande quantité d'eau le décompose, et en précipite un oxychlorure insoluble $SnCl + SnO$.

Le protochlorure d'étain cristallisé, chauffé dans une cornue, abandonne facilement son eau; mais une petite quantité de chlorure se décompose toujours pendant cette dessiccation, et il se dégage de l'acide chlorhydrique. Si l'on élève la température jusqu'au rouge, le protochlorure non altéré distille. Le protochlorure d'étain se combine facilement avec les chlorures alcalins, et donne des chlorures doubles qui cristallisent facilement.

Le protochlorure d'étain est très-avide d'oxygène; il absorbe facilement ce gaz à l'air, et il l'enlève à un grand nombre d'oxydes qu'il fait passer à un degré inférieur d'oxydation, ou même à l'état métallique. Il précipite facilement de leurs dissolutions le mercure et l'argent à l'état métallique; il ramène au minimum d'oxydation les sels de sesquioxyde de fer, de protoxyde de cuivre CuO.

§ 943. Le *perchlorure*, ou *chloride d'étain*, s'obtient quand on traite l'étain par un excès de chlore. L'affinité de ces deux corps est tellement considérable, que la limaille d'étain prend feu quand on la projette dans un flacon rempli de chlore sec. Pour préparer une certaine quantité de ce perchlorure, on place de l'étain dans une cornue de verre tubulée, munie d'un récipient bien refroidi, et l'on fait arriver un courant de chlore sec par la tubulure. L'étain se combine immédiatement avec le chlore, et, si l'on chauffe légèrement la cornue, il passe à la distillation un liquide qui se condense dans le récipient. Ce liquide est ordinairement coloré en jaune par du chlore qu'il renferme en dissolution; on le purifie en l'agitant avec un peu de limaille d'étain ou de protochlorure d'étain, et le distillant de nouveau. On peut également préparer ce corps, en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 1 partie d'étain en limaille, et de 5 parties de perchlorure de mercure, ou sublimé corrosif.

Le perchlorure d'étain forme un liquide incolore, d'une densité de 2,28, entrant en ébullition à 120°; la densité de sa vapeur est 9,2. Il répand au contact de l'air des fumées blanches, très-épaisses, qui tiennent à ce que le chlorure anhydre a une tension de vapeur très-notable à la température ordinaire; mais ces vapeurs se combinent immédiatement avec la vapeur d'eau de l'atmosphère pour former un hydrate qui n'a pas de tension sensible, et par suite se précipite. Si l'on verse quelques gouttes d'eau dans

le perchlorure anhydre, on entend un bruit semblable à celui que produit un fer rouge qui est plongé dans l'eau. Le perchlorure se combine alors avec l'eau, en dégageant beaucoup de chaleur, et donne naissance à un chloride hydraté qui se dépose en beaux cristaux dont la formule est $SnCl^2 + 5HO$.

On obtient le même perchlorure d'étain hydraté en dissolvant de l'étain dans de l'eau régale renfermant un excès d'acide chlorhydrique, ou en faisant passer du chlore à travers une dissolution de protochlorure d'étain. Le perchlorure d'étain hydraté se dissout dans une petite quantité d'eau, et dans une quantité quelconque de ce liquide lorsque celui-ci est suffisamment acidulé par de l'acide chlorhydrique. Mais l'eau pure, employée en grande quantité, le décompose ; de l'acide stannique hydraté se précipite.

Le perchlorure d'étain hydraté se décompose par la chaleur; de l'acide chlorhydrique se dégage, et il reste de l'acide métastannique. Chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre, ou avec de l'acide sulfurique concentré, il leur abandonne son eau, et le perchlorure anhydre passe à la distillation.

Le perchlorure d'étain anhydre était appelé par les anciens chimistes *liqueur fumante de Libavius.*

Le perchlorure d'étain se combine avec un grand nombre de chlorures métalliques. Ces chlorures doubles cristallisent facilement ; ils sont tous formés de 1 éq. de perchlorure d'étain, et de 1 éq. de l'autre chlorure métallique. Le perchlorure anhydre se combine aussi avec l'acide sulfhydrique ; il forme avec le gaz hydrogène phosphoré une combinaison qui a pour formule $PhH^3.SnCl^2$.

Caractères distinctifs des composés solubles de l'étain.

§ 944. L'étain forme deux séries de composés solubles : 1° ceux qui correspondent au protoxyde SnO, tels que le protochlorure d'étain et les sels solubles formés par le protoxyde ; 2° les composés qui correspondent à l'acide stannique, c'est-à-dire le perchlorure d'étain et les combinaisons solubles de l'acide stannique avec les acides. Ces deux séries présentent des réactions différentes, qu'il est nécessaire d'examiner séparément.

Caractères des sels de protoxyde d'étain.

§ 945. Les sels de protoxyde d'étain sont incolores lorsque l'acide est lui-même incolore ; ils rougissent toujours fortement la teinture de tournesol. En général, une petite quantité d'eau les dissout ; mais ils se décomposent quand on les traite par une grande quantité de ce liquide ; il se forme un précipité blanc qui est généralement

un sous-sel. On évite cette précipitation en ajoutant à l'eau une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

Les alcalis caustiques les précipitent en blanc ; un excès de réactif dissout le précipité ; mais, si l'on fait bouillir la liqueur, le protoxyde d'étain anhydre se sépare sous forme d'une poudre noire. L'ammoniaque les précipite également en blanc, mais un excès d'ammoniaque ne dissout pas le précipité.

Les carbonates alcalins donnent également des précipités blancs ; un excès de carbonate ne redissout pas le précipité. Le précipité blanc devient noir, si l'on porte la liqueur à l'ébullition.

L'acide sulfhydrique précipite les sels de protoxyde d'étain en brun foncé. Les sulfhydrates alcalins donnent un précipité d'un blanc sale, qui se dissout dans un grand excès de réactif.

Le prussiate de potasse donne un précipité blanc.

Les sels de mercure sont réduits par les sels de protoxyde d'étain ; il se forme un précipité gris de mercure métallique très-divisé, qui se réunit en globules par la trituration.

Le chlorure d'or donne un précipité pourpre dans les dissolutions de protoxyde d'étain très-étendues. Le précipité est brun, quand les dissolutions sont plus concentrées.

Une lame de fer ou de zinc précipite l'étain sous forme de paillettes cristallines grises, qui prennent sous le brunissoir la couleur et l'éclat ordinaires de l'étain.

Caractères des composés solubles d'étain, correspondants à l'acide stannique.

§ 946. Les caractères que nous allons indiquer se rapportent tous au perchlorure d'étain, seul composé soluble, correspondant à l'acide stannique, qui ait été étudié.

Le perchlorure d'étain en dissolution a toujours une forte réaction acide ; il se décompose par une grande quantité d'eau, et donne un précipité blanc qui est de l'acide stannique hydraté.

La potasse, la soude, l'ammoniaque donnent un précipité blanc, qui se dissout dans un excès de réactif. La liqueur, portée à l'ébullition, ne laisse pas déposer de précipité noir, comme cela a lieu pour les composés du protoxyde.

Les carbonates alcalins donnent un dégagement d'acide carbonique, et un précipité blanc qui ne se dissout pas dans un excès de réactif et ne devient pas noir par l'ébullition.

Le prussiate de potasse donne un précipité blanc qui ne se forme qu'au bout de quelque temps.

L'acide sulfhydrique donne un précipité d'un jaune sale qui n'apparaît pas non plus immédiatement. Les sulfhydrates alcalins donnent le même précipité jaune ; celui-ci se dissout dans un excès de réactif.

Le chlorure d'or ne produit pas de précipité dans une dissolution de perchlorure d'étain. Cette réaction distingue d'une manière très-nette le perchlorure d'étain des composés du protoxyde d'étain. Le perchlorure d'étain ne précipite pas de ses dissolutions le mercure à l'état métallique.

Le fer et le zinc précipitent de l'étain métallique.

Dosage de l'étain; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 947. L'étain se dose toujours à l'état d'acide stannique calciné. Quelquefois on le précipite à l'état de sulfure. On transforme le sulfure en acide stannique, par grillage dans un creuset de platine, en ayant soin d'ajouter quelques gouttes d'acide azotique avant de calciner, afin d'éviter la séparation de l'étain métallique, qui attaquerait promptement le creuset. A la fin du grillage, on laisse refroidir le creuset, on ajoute un peu de carbonate d'ammoniaque, et l'on chauffe de nouveau pour chasser plus facilement les dernières traces d'acide sulfurique.

L'étain se sépare facilement, par l'hydrogène sulfuré, de tous les métaux que nous avons étudiés jusqu'ici, à l'exception toutefois du cadmium. On fait la dissolution des matières dans l'acide chlorhydrique, de manière que l'étain y existe à l'état de protochlorure. On laisse un grand excès d'acide chlorhydrique, et l'on fait passer, à travers la liqueur, un courant d'acide sulfhydrique. Lorsque la liqueur renferme un excès de ce gaz en dissolution, on bouche le flacon imparfaitement, et l'on abandonne la liqueur à elle-même pendant plusieurs heures, à une température de 50 à 60°. On recueille alors le précipité sur un filtre, et, s'il est seulement composé de sulfure d'étain, on le transforme en acide stannique par l'acide azotique.

Si la matière renferme de l'étain et du cadmium, ces deux métaux se précipitent ensemble par l'hydrogène sulfuré. On traite les deux sulfures par l'acide azotique, qui transforme l'étain en acide stannique insoluble, et dissout le cadmium. On précipite ce dernier métal de sa dissolution par les procédés que nous avons indiqués (§ 931).

MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN.

§ 948. Le seul minerai d'étain est le bioxyde. Ce minéral ne se rencontre en place que dans les terrains les plus anciens ; il forme de petits filons ou des filets irréguliers au milieu de roches granitiques. Souvent aussi, on le trouve dans des sables désagrégés provenant de la destruction de ces mêmes roches. Les principaux gisements de minerai d'étain sont en Saxe, en Bohême, en Angleterre dans le comté de Cornouailles, et dans les Indes. On trouve en Bretagne des sables qui renferment de l'oxyde d'étain, mais ils sont trop pauvres pour qu'on ait pu les exploiter jusqu'ici avec avantage. Les roches stannifères bocardées, et les sables stannifères sont soumis à des lavages qui ont pour but de séparer mécaniquement les gangues. Ces lavages ont lieu dans des conditions très-favorables, car l'oxyde d'étain est beaucoup plus dense que la gangue, et, comme il est très-dur, il donne peu de poussière sous le bocard. Ces lavages sont tellement expéditifs, qu'ils peuvent être appliqués avec avantage, à des sables qui ne renferment que $\frac{1}{2}$ pour 100 d'étain.

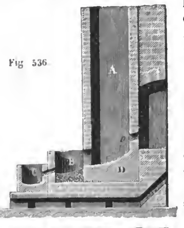
Le minerai lavé se compose d'oxyde d'étain et de quelques minéraux métallifères très-denses, tels que des sulfures, des arséniosulfures, des oxydes de fer cristallisés, etc., etc. On le soumet à un grillage en tas, ou dans des fours. L'oxyde d'étain n'est pas altéré, tandis que les sulfures et les arséniosulfures s'oxydent partiellement et se désagrégent. De sorte que, si l'on soumet de nouveau le minerai au bocard, les matières grillées se pulvérisent, tandis que l'oxyde d'étain reste à peu près dans son état primitif. En soumettant le sable grillé et bocardé à un nouveau lavage, on le débarrasse facilement des matières qui ont été altérées par le grillage, et l'on obtient un minerai très-riche qui donne souvent plus de 50 pour 100 d'étain métallique.

En Saxe, on fond le minerai dans un fourneau à manche de 3^{m},0 environ de hauteur (fig. 536 et 537). Les parois de la cuve A sont formées par des plaques de granit. La sole se compose d'une seule pierre de granit D, convenablement entaillée, et présentant vers la partie antérieure, la *poitrine* du fourneau, une pente assez rapide. Les matières fondues s'écoulent continuellement dans un creuset extérieur B, formé par des plaques de granit, revêtues intérieurement de brasque. Ce creuset est muni, à sa partie inférieure, d'un trou de coulée qui débouche au-dessus d'une marmite en fonte C.

Le charbon et le minerai sont chargés, couche par couche, dans le fourneau. On active la combustion avec une machine soufflante, dont la buse traverse la tuyère *o*.

L'oxyde d'étain est réduit par l'oxyde de carbone qui se produit au contact du combustible. Les gangues sont ordinairement très-fusibles par elles-mêmes; elles donnent une scorie pâteuse qui s'écoule avec l'étain dans le bassin B. On enlève ces scories de temps en temps. Lorsque le bassin est rempli de métal fondu, on débouche le trou de coulée, et le métal se rend dans la marmite en fonte C. On l'y agite à plusieurs reprises avec un bâton de bois vert, qui se carbonise partiellement dans le liquide chaud; il en résulte un bouillonnement, dû à un dégagement de gaz, qui fait monter, à la surface du bain, des crasses qui se trouvaient disséminées dans le métal, en même temps qu'il réduit à l'état métallique de l'oxyde d'étain dissous. Lorsque le métal n'a plus qu'une température supérieure de quelques degrés à sa fusion, on le laisse reposer, on l'enlève ensuite avec des poches en fer, et on le coule dans des moules. Le métal qui forme les couches supérieures est le plus pur; celui qui se trouve au fond de la chaudière renferme la plus grande partie des métaux étrangers.

Fig. 536.



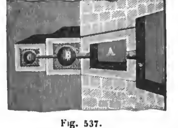


Fig. 537.

Comme les scories n'acquièrent pas une fluidité parfaite, elles retiennent toujours beaucoup de grenailles d'étain. Les plus riches sont ajoutées au minerai et fondues avec lui; les plus pauvres sont bocardées, et on en sépare par des lavages les grenailles métalliques. Cependant, la plus grande partie des scories est fondue à part dans le même fourneau que le minerai, en augmentant le combustible et la force du vent. Cette fonte donne des scories plus fluides, dont l'étain se sépare beaucoup mieux; mais le métal que l'on en retire, est plus impur que celui qui provient de la fonte du minerai. On le vend comme étain de qualité inférieure.

§ 949. En Angleterre, on soumet le minerai qui provient des sables stannifères à un traitement à peu près semblable. Les fourneaux à cuve ont seulement une hauteur plus considérable; elle

s'élève à 5 ou 6 mètres. On ne moule en lingots que l'étain qui forme les couches supérieures du creuset; celui qui se trouve au fond est fondu de nouveau. On chauffe quelquefois les lingots d'étain au-dessus de 100°, et on les laisse tomber d'une certaine hauteur. Le métal, qui est devenu cassant à cette température, se divise en petits fragments cristallins, qu'on appelle *grain-tin*.

Le minerai qui provient des filons est beaucoup moins pur que celui des sables. Après les premiers bocardage et lavage, on le grille dans un fourneau à réverbère. Il se forme des sulfates de fer et de cuivre, que l'on enlève par l'eau et qu'on sépare par cristallisation. Le minerai est soumis à un nouveau lavage, et le schlich qui en provient est chauffé sur la sole d'un fourneau à réverbère avec du charbon de terre en poussière, auquel on ajoute de la chaux pour faciliter la fusion de la gangue. On fait écouler de temps en temps les scories; puis on coule dans des moules l'étain qui s'est réuni dans un bassin intérieur.

L'étain provenant de ce traitement est soumis à un affinage qui consiste à chauffer lentement le métal sur la sole d'un fourneau à réverbère. L'étain pur fond le premier; et, comme la sole est inclinée vers le trou de coulée, le métal s'écoule au dehors du fourneau. Il reste sur la sole un alliage d'étain avec les métaux étrangers. Ce mode de raffinage, employé pour beaucoup de métaux, est appelé *liquation*. Souvent, pour obtenir de l'étain très-pur, on est obligé de lui faire subir deux liquations successives.

§ 950. L'étain est employé à la confection de divers vases, des couverts de table, etc., etc.; on lui allie ordinairement un peu de plomb, pour le rendre moins cassant. L'alliage le plus généralement employé pour cet usage renferme 18 pour 100 de plomb.

L'étain est aussi utilisé à l'état de feuilles très-minces, soit pour l'étamage des glaces, soit pour envelopper les tablettes de chocolat, les bonbons, etc. Ces feuilles se préparent par le martelage; on n'y emploie que l'étain de première qualité. On le coule d'abord en plaques, que l'on bat sous des martinets jusqu'à réduire leur épaisseur à 1 millimètre environ. On superpose ensuite 8 ou 10 de ces plaques les unes sur les autres, et on continue à battre. Lorsqu'elles se sont suffisamment amincies, on les coupe en deux, on superpose les moitiés, et on continue le battage. On opère ainsi, jusqu'à ce que l'on ait superposé une centaine de feuilles, qui finissent par se réduire à une minceur extrême.

Une des applications les plus importantes de l'étain consiste dans l'étamage de la tôle, opération qui transforme la tôle mince en *fer-blanc* (§ 847).

TITANE.

Équivalent = 314,7.

§ 951. Le titane * en combinaison avec l'oxygène a été rencontré dans plusieurs minéraux : le *rutile* est de l'acide titanique presque pur, et les *fers titanés* sont des mélanges, ou des combinaisons d'acide titanique et d'oxyde de fer.

On prépare le titane métallique en chauffant, dans un creuset de platine couvert, du fluotitanate de potasse et du potassium. La décomposition du fluotitanate se fait brusquement et avec incandescence; on traite par l'eau la masse refroidie, on décante les parcelles grises les plus légères, qui renferment toujours un peu d'acide titanique non décomposé; la poudre lourde qui reste est le titane métallique.

Le titane se présente ainsi sous la forme d'une poudre grise, amorphe, analogue à celle du fer réduit par l'hydrogène à une basse température. Chauffé à l'air, il brûle avec une vive scintillation. Lorsqu'on chauffe ce métal avec de l'oxyde de plomb ou de cuivre, il se développe une vive incandescence, et la matière est souvent projetée au loin. Le titane se change dans ces divers cas en acide titanique. Il décompose facilement l'eau à la chaleur rouge et se change en acide titanique.

COMBINAISONS DU TITANE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 952. On admet trois combinaisons du titane avec l'oxygène :

Le protoxyde,	$Ti\,O$,
Le sesquioxyde,	Ti^2O^3,
L'acide titanique,	$Ti\,O^2$.

L'acide titanique est la combinaison la plus importante; il se trouve dans la nature sous forme de cristaux d'un jaune brun et opaques; les minéralogistes lui donnent le nom de *rutile*. Le rutile n'est pas de l'acide titanique pur; il renferme ordinairement 1 ou 2 centièmes d'oxyde de fer. Le rutile est isomorphe avec le bioxyde d'étain naturel. Le sesquioxyde de titane combiné avec le protoxyde de fer, forme d'autres minéraux assez communs auxquels on donne le nom de *fers titanés*, et qui paraissent analogues à l'oxyde de fer magnétique. Enfin, le minéral appelé *anatase*, et qui forme des

* Découvert en 1761 par W. Grégor.

cristaux d'une belle couleur bleue, est composé d'acide titanique presque pur. Le rutile est inattaquable par les acides et par les dissolutions alcalines; mais il est attaqué, à la chaleur rouge, par les alcalis et les carbonates alcalins. On peut obtenir l'acide titanique à un état gélatineux, où il se combine avec les acides. Pour cela, on chauffe le rutile, réduit en poudre fine, avec 2 ou 3 fois son poids de chlorure de baryum, à un violent feu de forge. On pulvérise la matière calcinée, et on la traite par l'eau chaude, pour dissoudre le chlorure de baryum qui n'a pas été altéré. Le résidu se compose de titanate de baryte et d'oxyde de fer. On le chauffe dans une capsule de porcelaine avec de l'acide sulfurique concentré, et l'on porte la température assez haut pour chasser la plus grande partie de l'excès d'acide sulfurique. On reprend par l'eau; il reste un résidu de sulfate de baryte, que l'on sépare par filtration. La liqueur renferme des sulfates de titane et de fer, dissous dans un excès d'acide sulfurique. On verse dans cette liqueur un excès d'ammoniaque, qui précipite l'acide titanique et l'oxyde de fer; puis on y fait passer un peu d'hydrogène sulfuré qui change l'oxyde de fer en sulfure. Le précipité gélatineux devient noir, on décante une partie de la liqueur surnageante, et on la remplace par une dissolution d'acide sulfureux, qui dissout le sulfure de fer, en le transformant en hyposulfite. Lorsque le précipité est complétement décoloré, on le recueille sur un filtre, et on le lave à l'eau bouillante.

On obtient cependant l'acide titanique plus pur en suivant le procédé que nous allons indiquer. On introduit dans un creuset de platine, placé dans un creuset de terre, du rutile en poudre fine, mêlé avec le double de son poids de carbonate de potasse, et l'on chauffe ce mélange jusqu'à fusion. On pulvérise la masse refroidie, et on la traite par de l'acide fluorhydrique étendu d'eau, il se forme un composé particulier, le *fluotitanate de potasse*, qui est peu soluble dans l'eau. On chauffe jusqu'à l'ébullition, et on filtre rapidement la liqueur bouillante qui abandonne, pendant le refroidissement, le fluotitanate de potasse en paillettes brillantes. Le dépôt traité une seconde fois par de l'eau bouillante, peut fournir une nouvelle quantité de ce sel. On redissout dans l'eau bouillante le fluotitanate de potasse, et l'on verse de l'ammoniaque en maintenant la liqueur à l'ébullition; il se précipite une poudre blanche de titanate d'ammoniaque, qui, par la calcination, donne de l'acide titanique très-pur.

L'acide titanique gélatineux se dissout dans les acides; mais, en faisant bouillir les dissolutions étendues, la plus grande partie de l'acide titanique se dépose. Quand on le soumet à l'action de la

chaleur, il arrive un moment où la matière devient tout d'un coup incandescente ; après cette incandescence, qui ne dure qu'un instant, l'acide titanique est devenu insoluble dans les acides. On ne connaît pas de combinaisons cristallisées de l'acide titanique avec les acides.

L'acide titanique, fondu avec la potasse ou la soude, forme des matières qui prennent par le refroidissement une texture cristalline. Mais, si l'on traite ces matières par l'eau, elles se décomposent ; il reste un résidu insoluble de titanate avec grand excès d'acide, et la liqueur alcaline renferme très-peu d'acide titanique.

L'acide titanique, chauffé au feu de forge dans un creuset brasqué, se transforme en une matière noire que quelques chimistes regardent comme le *protoxyde* TiO ; mais l'existence de ce corps n'a pas été suffisamment constatée.

L'acide titanique, chauffé à une haute température dans un courant de gaz hydrogène, se transforme en une poudre noire dont la composition s'approche beaucoup de celle de l'oxyde Ti^2O^3. L'existence du *sesquioxyde de titane* est d'ailleurs mise hors de doute par celle du sesquichlorure Ti^2Cl^3, et on peut le préparer au moyen de ce chlorure. Si l'on verse, en effet, de l'ammoniaque dans une dissolution de sesquichlorure de titane, on obtient un précipité brun qui est l'hydrate de sesquioxyde. Abandonné à lui-même dans l'eau, ce précipité devient noir, puis bleu, et finit par se transformer en acide titanique blanc ; il se dégage en même temps de l'hydrogène. En traitant le sesquichlorure de titane par l'acide sulfurique, on obtient un *sulfate de sesquioxyde de titane ;* mais ce composé cristallise difficilement.

COMBINAISONS DU TITANE AVEC LE CHLORE.

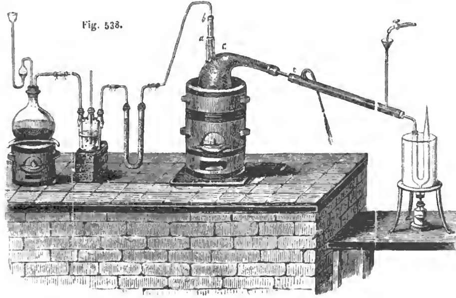
§ 953. On connaît deux chlorures de titane : un sesquichlorure, Ti^2Cl^3, et un bichlorure, $TiCl^2$, qui correspond à l'acide titanique, TiO^2.

On prépare le *bichlorure de titane* en décomposant par le chlore sec un mélange intime d'acide titanique et de charbon, chauffé à une forte chaleur rouge. On emploie pour cela l'appareil que nous avons décrit pour la préparation du chlorure de silicium (§ 245), et qui est représenté par la figure 538.

On fait un mélange intime de rutile, réduit en poudre impalpable, et de charbon ; on ajoute une certaine quantité d'huile, de manière à former une pâte consistante. On en façonne des petites boulettes, et on les calcine à la chaleur rouge dans un creuset de terre. Ces boulettes conservent leur forme ; elles présentent un mélange in-



time et poreux d'acide titanique et de charbon. On les introduit dans une cornue de terre C, dans la tubulure *a* de laquelle on a



engagé un tube de porcelaine *ab*, qui descend jusqu'au fond de la cornue. On dispose cette cornue dans un fourneau, muni de son laboratoire, et l'on adapte à son col l'appareil condensateur. Enfin, on fait arriver par la tubulure *ab* un courant de chlore sec. Lorsque l'appareil est rempli de chlore, on porte la cornue à une forte chaleur rouge, et l'on continue le courant de chlore; le bichlorure de titane se condense dans l'appareil réfrigérant, et l'on peut en obtenir une grande quantité. Le bichlorure de titane, ainsi obtenu, est jaune, parce qu'il renferme du chlorure dissous; il est également mêlé avec du sesquichlorure de fer. On le purifie, en l'agitant avec une petite quantité de mercure, qui se combine avec le chlore dissous, puis on le distille dans une cornue de verre, ce qui le débarrasse du sesquichlorure de fer.

Le bichlorure de titane est un liquide incolore, répandant à l'air d'épaisses fumées blanches. Sa densité à 0° est de 1,761; il bout à 136°. La densité de sa vapeur est de 6,836. Il se comporte avec l'eau comme le bichlorure d'étain, avec lequel il présente beaucoup de ressemblance dans ses propriétés physiques et chimiques. Il se combine avec une petite quantité d'eau et forme une combinaison cristallisée. Une grande quantité d'eau le décompose; il se forme

un précipité blanc d'acide titanique, et la liqueur renferme du bichlorure de titane dissous à la faveur d'un grand excès d'acide chlorhydrique. Le précipité lui-même se dissout quand on le traite par l'acide chlorhydrique ; mais, si l'on fait bouillir pendant quelque temps la liqueur étendue, elle abandonne de nouveau de l'acide titanique, et celui-ci se trouve alors dans une modification où il est très-difficilement soluble dans les acides.

En faisant passer, à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, de l'hydrogène saturé de vapeur de bichlorure de titane à la température de 100°, des paillettes cristallines d'un violet foncé se condensent dans les parties froides du tube de réduction. Elles sont formées par du *sesquichlorure de titane*. Ce composé est déliquescent; il se dissout facilement dans l'eau et donne une dissolution d'un rouge violacé. Cette dissolution est un réductif des plus énergiques. Elle précipite de leurs dissolutions à l'état métallique, l'or, l'argent et le mercure; elle ramène les sels de fer et de cuivre au minimum d'oxydation. Elle décompose même l'acide sulfureux, en mettant le soufre en liberté.

C'est par l'analyse du bichlorure de titane que l'on a établi l'équivalent du métal, et la composition de l'acide titanique.

COMBINAISON DU TITANE AVEC LE SOUFRE.

§ 954. On connaît une combinaison du titane avec le soufre; elle correspond à l'acide titanique, et présente, dans ses apparences, une grande analogie avec le bisulfure d'étain, ou or mussif. On obtient le ***bisulfure de titane***, TiS^2, en faisant passer, à travers un tube de verre chauffé au rouge, un courant de gaz acide sulfhydrique, saturé de vapeur de bichlorure de titane à 100°. L'intérieur du tube se recouvre d'une couche épaisse de bisulfure de titane, sous forme d'écailles ayant l'éclat métallique et une couleur jaune de laiton.

Azotures de titane.

§ 954 *bis*. On connaît plusieurs combinaisons définies du titane avec l'azote. Si l'on fait arriver un courant de gaz ammoniac sec dans une fiole de verre peu fusible, contenant du perchlorure de titane, celui-ci se transforme en une poudre blanche. Si, alors, on entoure la fiole de charbons allumés, en maintenant le courant de gaz ammoniac, une grande quantité de sel ammoniac se sublime et vient se condenser sur le dôme et dans le col de la fiole, et il reste sur le fond des paillettes brillantes, d'un rouge pourpré, qui sont formées par un azoture de titane ayant pour formule Ti^5Az^3.

Si l'on fait passer du gaz ammoniac sur de l'acide titanique porté à une haute température dans un tube de porcelaine, il se produit un second azoture de titane, TiAz, qui reste dans le tube, sous la forme d'une poudre violette, à reflets rougeâtres.

Enfin, l'azoture Ti^2Az^2, chauffé dans un courant d'hydrogène, se transforme en paillettes jaunes, à éclat métallique, dont la formule est Ti^3Az^3.

Certains minerais de fer renferment, en mélange, une très-petite quantité de fer titané ou de rutile. Il arrive fréquemment, lorsqu'on démolit les hauts fourneaux dans lesquels on a fondu ces minerais, de trouver dans les crevasses des parois de l'ouvrage ou dans les masses de fonte demi-affinée qui s'y sont attachés, de petits cristaux cubiques, rouge de cuivre, très-brillants, que l'on a considérés d'abord comme du titane métallique. Des expériences récentes ont montré que ces cristaux étaient formés par une combinaison de cyanure et d'azoture de titane, correspondant à la formule $TiCy.Ti^3Az$. Pour séparer les cristaux cubiques de la masse métallique qui les empâte, il faut traiter celle-ci successivement par les acides chlorhydrique, sulfurique et fluorhydrique, qui dissolvent le fer et les laitiers sans attaquer le composé titané. On achève la purification par une lévigation, car les cristaux titanés ont une densité considérable. Ces cristaux sont fort durs, ils rayent le quartz ; ils sont volatils à une haute température.

Caractères distinctifs des combinaisons du titane.

§ 955. On reconnaît les combinaisons du titane par les propriétés de l'acide titanique que nous avons indiquées plus haut ; il faut y ajouter le caractère suivant : l'acide titanique, mêlé à du borax, donne dans la flamme oxydante du chalumeau un verre incolore, mais qui se transforme en verre d'un bleu foncé dans la flamme réduisante. Le titane se reconnaît aussi par les propriétés de son bichlorure, et par la poussière rouge métallique que laisse ce bichlorure quand on le décompose par l'ammoniaque, sous l'influence de la chaleur.

Le titane peut être confondu facilement avec l'étain, parce que ses combinaisons présentent beaucoup de ressemblance avec celles de ce dernier métal. Il est cependant facile de les distinguer, car l'acide stannique, chauffé au chalumeau avec du charbon et un peu de carbonate de soude, donne de l'étain métallique que l'on reconnaît immédiatement.

Dosage du titane; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 956. On dose toujours le titane à l'état d'acide titanique calciné. Pour le séparer des métaux que nous avons étudiés jusqu'ici, on se fonde tantôt sur l'insolubilité, dans les acides, de l'acide titanique calciné, tantôt sur la volatilité du bichlorure de titane. L'acide titanique, en dissolution dans un excès d'acide chlorhydrique, n'est pas précipité par l'hydrogène sulfuré : cette propriété permet de le séparer des métaux, tels que le calcium, l'étain, le plomb, le bismuth, le cuivre, le mercure, l'argent, l'or, le platine, etc., qui, dans cette circonstance, sont précipités.

TANTALE ou COLOMBIUM, NIOBIUM, PÉLOPIUM.

§ 957. On a donné ces noms à trois nouveaux métaux *, trouvés depuis quelques années dans des minéraux appelés *tantalites* et *yttro-tantalites*. Les propriétés de ces métaux ne sont pas encore connues avec assez de précision pour qu'il soit utile de les décrire dans cet ouvrage.

* Le tantale a été découvert en 1801 par Hatchett dans un minéral d'Amérique; il lui donna le nom de *colombium*. L'année suivante ce métal fut trouvé dans un minéral de Suède par Ekeberg, qui lui donna le nom de *tantale*.
Le niobium et le pélopium ont été découverts en 1846 par M. H. Rose.

PLOMB.

Equivalent = 1294,5.

§ 958. Le plomb du commerce est souvent très-pur ; on le reconnaît à la flexibilité et à la grande malléabilité qu'il présente alors. On obtient du plomb chimiquement pur, en calcinant, dans un creuset brasqué, de l'oxyde de plomb obtenu par la calcination de l'azotate de plomb cristallisé. Le plomb est un métal gris bleuâtre ; fraîchement coupé, il brille d'un vif éclat métallique. Sa densité est 11,445.

Le plomb est très-mou, on le coupe facilement au couteau, et il laisse sur le papier des traces d'un gris métallique. Très-malléable à froid, il se laisse réduire en feuilles très-minces par le battage, et étirer en fils déliés. Ces fils sont d'une flexibilité extrême ; on peut en faire des nœuds comme avec des fils de chanvre, mais ils ont peu de ténacité, un fil de plomb de 2 millimètres de diamètre rompt sous une charge de 9 kilogr.

Le plomb fond à la température de 335° environ, il donne à la chaleur rouge des vapeurs sensibles. Sa volatilité n'est cependant pas assez grande pour qu'on puisse le distiller. On peut obtenir le plomb cristallisé par fusion, en suivant le même procédé que pour le soufre et le bismuth ; mais les cristaux sont rarement nets ; il est facile cependant de reconnaître que ce sont des octaèdres réguliers.

Le plomb se ternit promptement au contact de l'air, à la température ordinaire ; mais il ne se forme jamais, dans ce cas, qu'une couche superficielle extrêmement mince, que l'on suppose être du suboxyde, Pb^2O. Maintenu en fusion au contact de l'air, le plomb s'oxyde au contraire rapidement. Dans les premiers instants, il se couvre d'une pellicule irisée, qui se transforme bientôt en une poussière pulvérulente jaune. L'oxydation marche rapidement à la chaleur rouge ; l'oxyde PbO entre en fusion, et, pour que l'oxydation continue, il est nécessaire de faire écouler l'oxyde fondu.

Le plomb s'oxyde au contact de l'air humide et des vapeurs acides. Les acides les plus faibles, l'acide carbonique, déterminent son oxydation. L'eau distillée joue elle-même, dans ce cas, le rôle d'un acide, par suite de l'affinité de l'eau pour l'oxyde de plomb. Une lame de plomb, plongée au contact de l'air dans de l'eau distillée, se recouvre d'une pellicule blanche d'oxyde hydraté, ou d'hydrocarbonate d'oxyde de plomb, qui forme quelquefois des paillettes cristallines, visibles à la loupe. L'eau renferme alors elle-

même une quantité d'hydrate d'oxyde de plomb assez grande pour noircir par l'hydrogène sulfuré. Il suffit de l'existence dans l'eau d'une petite quantité de sels, principalement de sulfate de chaux, pour que l'oxydation n'ait plus lieu. Cela explique pourquoi nous ne voyons pas cet effet se produire avec nos eaux de sources ou de puits.

Le plomb n'est que très-faiblement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. L'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas, à moins qu'il n'y ait contact de l'air. L'acide sulfurique concentré attaque le plomb à chaud, il se dégage du gaz acide sulfureux et le métal se change en sulfate. L'acide azotique est le meilleur dissolvant du plomb; il l'attaque à la température ordinaire avec dégagement de vapeurs rutilantes; il se forme de l'azotate de plomb soluble.

COMBINAISONS DU PLOMB AVEC L'OXYGÈNE.

§ 959. Nous connaissons trois combinaisons définies du plomb avec l'oxygène :

Le suboxyde, Pb^2O;

Le protoxyde, PbO;

Le bioxyde, PbO^2, ou acide plombique.

De plus, le protoxyde de plomb et l'acide plombique peuvent se combiner en plusieurs proportions, et forment ainsi plusieurs oxydes intermédiaires, qu'on appelle *miniums*.

Suboxydes de plomb, Pb^2O.

§ 960. Le suboxyde de plomb est une poudre noire que l'on obtient en chauffant de l'oxalate de plomb à la température de 300°, dans un bain d'huile ou de métal fusible, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. Ce gaz est un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$2(PbO.C^2O^3) = Pb^2O + 3CO^2 + CO.$$

Quelques chimistes ont considéré le suboxyde de plomb comme un mélange intime de plomb métallique et de protoxyde; mais les réactions suivantes démontrent que cette opinion est erronée. En effet, si l'on broie cette matière avec du mercure, celui-ci ne dissout absolument rien; il dissoudrait, au contraire, du plomb métallique s'il en existait dans le mélange. De même, si l'on traite le suboxyde par de l'eau sucrée, on ne dissout pas de protoxyde de plomb; ce qui prouve qu'il n'en existe pas de tout formé dans le suboxyde, car il se dissoudrait immédiatement.

Le suboxyde de plomb, traité par des acides plus énergiques, même étendus, se décompose en protoxyde PbO qui se dissout, et en plomb métallique. Une température supérieure à 400° produit immédiatement la même décomposition; la matière calcinée abandonne du plomb au mercure, et à l'eau sucrée du protoxyde de plomb.

Le suboxyde de plomb, chauffé à l'air, prend feu comme de l'amadou, et il se change en protoxyde de plomb, PbO.

Protoxyde de plomb, PbO.

§ 961. On obtient le protoxyde de plomb, sous forme d'une poudre jaune, par la calcination de l'azotate ou du carbonate de plomb. Cette poudre fond à la chaleur rouge et donne, après le refroidissement, une masse à feuillets cristallins. On donne le nom de *litharge* à l'oxyde de plomb qui a éprouvé la fusion, et celui de *massicot* à l'oxyde pulvérulent. On rencontre quelquefois, dans les fissures des fourneaux à plomb, le protoxyde de plomb sous forme de rhomboèdres bien déterminés. La litharge, fondue dans un creuset de terre, attaque fortement la matière du creuset; elle se combine avec l'acide silicique, et le creuset est percé au bout de quelque temps.

On obtient l'oxyde de plomb hydraté en versant de l'ammoniaque dans une dissolution froide d'un sel de plomb. Le précipité blanc qui se forme alors se dissout facilement dans une dissolution de potasse, de soude et d'ammoniaque. Si l'on évapore la liqueur, l'oxyde de plomb se dépose à l'état anhydre, sous forme de lamelles d'un jaune brun, semblables à celles que présente la litharge. Les dissolutions de baryte et de chaux caustique peuvent remplacer l'ammoniaque. Si l'on verse une dissolution concentrée d'un sel de plomb dans du lait de chaux, préalablement chauffé à l'ébullition, l'oxyde de plomb se précipite sous forme de petits cristaux très-lourds, et d'une belle couleur rouge. On obtient plus facilement ces cristaux, en faisant bouillir une dissolution concentrée de soude caustique avec un excès de protoxyde de plomb, et abandonnant la liqueur au refroidissement. Les cristaux rouges de protoxyde de plomb restent rouges quand, après les avoir chauffés, on les laisse refroidir lentement; ils deviennent jaunes lorsque le refroidissement est brusque. Ainsi, le protoxyde de plomb peut se présenter avec des couleurs très-différentes, et toutes ces variétés se rencontrent dans la litharge du commerce.

Le protoxyde de plomb joue avec les bases puissantes le rôle d'un véritable acide; ses dissolutions dans les alcalis doivent être considérées comme des dissolutions salines. On a même obtenu cristalli-

sée la combinaison de l'oxyde de plomb avec la chaux. On emploie quelquefois la dissolution de l'oxyde de plomb dans la chaux, pour noircir les cheveux. Cette propriété tient à ce que l'oxyde de plomb réagissant sur le soufre contenu dans la matière organique, il se forme du sulfure de plomb, qui est noir. On utilise la même dissolution dans la fabrication de l'écaille artificielle.

Le protoxyde de plomb renferme :

Plomb..................	92,83
Oxygène................	7,17
	100,00

L'isomorphisme bien constaté de plusieurs composés du plomb avec les composés analogues de la baryte et de la chaux, ne laisse aucun doute sur la formule du protoxyde de plomb; nous l'écrivons PbO, et l'équivalent du plomb devient 1294,5

Bioxyde de plomb, ou *acide plombique*, PbO^2.

§ 962. Le bioxyde de plomb, appelé souvent *oxyde puce de plomb* à cause de sa couleur, se prépare en traitant à chaud le minium par l'acide azotique étendu; cet acide dissout le protoxyde de plomb, et laisse l'acide plombique sous forme d'une poudre brune. Il faut renouveler l'acide azotique jusqu'à ce que cet acide ne dissolve plus d'oxyde de plomb; on sèche ensuite l'acide plombique à une température inférieure à 100°. On obtient également de l'acide plombique en traitant, par le chlore en excès, du protoxyde de plomb très-divisé, mis en suspension dans l'eau, ou en versant une dissolution d'hypochlorite alcalin dans une dissolution bouillante d'acétate de plomb. Il se précipite, avec l'acide plombique, une certaine quantité de chlorure de plomb, et comme ce chlorure est peu soluble dans l'eau, il est nécessaire de faire bouillir à plusieurs reprises le précipité avec l'eau.

L'acide plombique renferme :

1 éq. plomb..............	1294,5	86,67
2 » oxygène............	200,0	13,33
	1494,5	100,00

La chaleur décompose facilement l'acide plombique; il perd alors la moitié de son oxygène et se change en protoxyde de plomb. L'acide plombique ne se combine pas avec les acides; il abandonne une portion de son oxygène aux acides qui sont susceptibles de se suroxyder, et il forme alors des sels de protoxyde de plomb. Il ab-

sorbe énergiquement l'acide sulfureux avec élévation de température, et il se forme du sulfate de protoxyde de plomb. On utilise souvent cette propriété de l'oxyde puce de plomb pour séparer le gaz acide sulfureux qui est mêlé à d'autres gaz. Le peroxyde de plomb, chauffé avec l'acide sulfurique concentré, dégage la moitié de son oxygène et se change en sulfate de protoxyde. Avec l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore et donne du protochlorure de plomb, PbCl.

Le bioxyde de plomb se combine, au contraire, très-bien avec les bases; c'est ce qui lui a fait donner le nom d'*acide plombique*. Il forme plusieurs sels cristallisables. On obtient le plombate de potasse en chauffant un mélange de potasse caustique et de bioxyde de plomb, bien débarrassée de protoxyde. On place le bioxyde de plomb dans un creuset d'argent, et on le mélange intimement avec une dissolution très-concentrée de potasse caustique. On chauffe doucement et lentement; on prend de temps en temps une petite quantité de matière, qu'on dissout dans un peu d'eau, et qu'on décompose par l'acide azotique. S'il se forme un dépôt abondant d'acide plombique, on peut regarder la combinaison comme effectuée. On verse alors dans le creuset une petite quantité d'eau que l'on décante rapidement pendant qu'elle est encore chaude. Cette dissolution abandonne, par le refroidissement, des cristaux octaédriques incolores et transparents de plombate de potasse, qui ont pour formule $KO.PbO^2 + 3HO$. La liqueur alcaline qui surnage les cristaux ne renferme plus d'acide plombiqne, parce que le plombate de potasse est à peu près insoluble dans les dissolutions alcalines froides. Le plombate se décompose quand on cherche à le dissoudre dans l'eau pure.

On obtient des plombates de baryte et de chaux en chauffant au contact de l'air un mélange de ces bases et de minium. Ces combinaisons sont insolubles dans l'eau.

Oxydes de plomb intermédiaires, miniums.

§ 963. Lorsqu'on chauffe au contact de l'air, et à une température ménagée, du protoxyde de plomb en poudre fine, ou massicot, celui-ci absorbe de l'oxygène, et se change en une poudre d'un beau rouge orangé, appelée *minium*. Cette matière présente une composition variable, suivant que le grillage a été plus ou moins prolongé. En le continuant jusqu'à ce que le minium n'augmente plus de poids, on trouve que la substance présente une composition qui correspond à la formule $2PbO.PbO^2$. On a rencontré accidentelle-

ment dans les fissures d'un fourneau qui servait à la préparation de ce corps du minium cristallisé, et présentant par suite les caractères d'une combinaison définie. La composition de ces cristaux correspondait à la formule $3PbO.PbO^2$. Il est très-probable que le protoxyde de plomb et l'acide plombique peuvent former plusieurs combinaisons définies. Le minium ne doit pas, en effet, être considéré comme un oxyde particulier du plomb; il se comporte dans toutes les réactions chimiques comme une combinaison d'acide plombique et de protoxyde de plomb. Quand on le traite par un acide, par l'acide azotique ou par l'acide acétique, on dissout le protoxyde de plomb, et l'on met l'acide plombique en liberté; c'est par ce procédé que l'on prépare ordinairement l'acide plombique.

On peut obtenir du minium par la voie humide; il suffit de verser une dissolution de plombate de potasse dans une dissolution alcaline de litharge; il se forme un précipité jaune de minium hydraté, que la dessiccation transforme en une poudre rouge de minium anhydre.

On emploie une grande quantité de minium dans la fabrication du cristal (§ 686).

Pour préparer le minium, on oxyde du massicot dans un four à réverbère, à une température qui ne doit pas dépasser 300°. Le massicot est ordinairement préparé exprès pour cet usage, avec du plomb très-pur. Les fours dont on se sert sont à deux étages; dans l'étage inférieur, où règne la plus haute température, on transforme le plomb en massicot, en évitant, toutefois, que la température ne s'élève assez pour que l'oxyde de plomb entre en fusion, parce que la litharge ne se transforme que très-difficilement en minium par le grillage. Le massicot qui provient de cette opération est ordinairement soumis à une lévigation qui le débarrasse des parcelles de plomb métallique; puis on l'expose dans le four supérieur, qui n'est chauffé que par la chaleur perdue de l'étage inférieur. Quelquefois, le massicot est simplement étendu en couche mince sur la sole du second four, et l'on en renouvelle les surfaces en remuant la matière de temps en temps avec un ringard. D'autres fois, on place le massicot dans des caisses en tôle, que l'on dispose dans le four. Dans quelques fabriques, on ne se sert que d'un seul four, et l'on y effectue successivement le grillage du plomb et la conversion du massicot en minium. On commence par oxyder le plomb; puis, après avoir enlevé le massicot formé, on le dispose dans des caisses plates en tôle, que l'on empile dans le four encore chaud, dont on ferme ensuite les portes. Pendant le refroidissement lent du four, le massicot se transforme en grande partie en minium; mais, pour obte-

nir un minium de bonne quantité, on est toujours obligé de répéter cette opération deux fois.

On prépare aussi une certaine quantité de minium en décomposant la céruse, ou carbonate de plomb, au contact de l'air. Ce minium a une couleur plus pâle que le minium ordinaire; on lui donne le nom de *mine orange*.

Sels formés par le protoxyde de plomb.

§ 964. Le protoxyde de plomb est le seul oxyde de ce métal qui joue le rôle de base par rapport aux acides. C'est une base énergique, dont les affinités le cèdent à peine à celles de la baryte et de la chaux. Elle se distingue, parmi les bases métalliques, par la tendance à former des sous-sels, qui présentent souvent tous les caractères de combinaisons définies. Quelquefois, ces sous-sels sont solubles, et ils bleuissent alors la teinture de tournesol rouge. Les sels de plomb sont vénéneux; à petites doses, ils produisent des douleurs d'entrailles et des coliques. Les ouvriers qui travaillent le plomb, surtout les peintres en bâtiment qui manient la céruse, sont très-exposés à cette maladie, nommée *coliques saturnines*, ou *coliques de plomb*. Le traitement le plus efficace consiste à administrer des boissons renfermant un peu d'acide sulfurique, ou du sulfate de soude, afin de faire passer l'oxyde de plomb à l'état de sulfate insoluble.

Sulfate de plomb.

§ 965. Le sulfate de plomb est un sel insoluble dans l'eau; on le prépare facilement en versant un sulfate alcalin dans la dissolution d'un sel de plomb soluble. On obtient une grande quantité de ce produit dans les ateliers de teinture où l'on décompose l'alun par l'acétate de plomb afin d'obtenir de l'acétate d'alumine en dissolution. Le sulfate de plomb est à peu près complétement insoluble dans l'eau pure; mais il se dissout notablement dans les liqueurs acides, surtout dans un excès d'acide sulfurique. Il est nécessaire d'avoir égard à cette solubilité, dans les analyses chimiques; on sépare le plomb qui est resté dans la liqueur, par un courant d'hydrogène sulfuré, qui le précipite à l'état de sulfure de plomb. L'acide chlorhydrique concentré décompose le sulfate de plomb, surtout à la température de l'ébullition, et le transforme en paillettes cristallines de chlorure de plomb. Cette réaction démontre que dans une liqueur qui renferme un excès d'acide chlorhydrique le chlorure de plomb est plus soluble que le sulfate.

Le sulfate de plomb est indécomposable par la chaleur, c'est le

seul sulfate, parmi ceux des métaux de la classe que nous étudions maintenant, qui jouisse de cette stabilité. Cependant le sulfate de plomb, chauffé à une très-haute température dans un creuset de terre, se décompose auprès des parois du creuset ; c'est la silice du creuset qui produit cette décomposition, et il se forme du silicate de plomb. Le sulfate de plomb est facilement réduit par le charbon ; les produits de la décomposition varient avec la température et la proportion de charbon. Si l'on met un excès de charbon, et si l'on chauffe brusquement, le sulfate de plomb se transforme en protosulfure PbS ; si on élève, au contraire, lentement la température, il se dégage beaucoup d'acide sulfureux, et il se forme du sous-sulfure de plomb Pb^2S. Lorsqu'on ne met que la quantité de charbon strictement nécessaire pour transformer l'acide sulfurique en acide sulfureux, et pour réduire l'oxyde de plomb, on obtient du plomb métallique parfaitement pur. Si l'on n'ajoute que la moitié de cette quantité de charbon, il reste du protoxyde de plomb PbO.

En chauffant ensemble, dans un creuset de terre, 1 éq. sulfate de plomb, et 1 éq. protosulfure de plomb, il se dégage de l'acide sulfureux, et il reste 2 éq. plomb métallique :

$$PbO.SO^3 + PbS = 2SO^2 + 2Pb.$$

Si l'on chauffe un mélange de 2 éq. sulfate de plomb, et 1 éq. sulfure de plomb, le soufre se dégage encore complétement à l'état d'acide sulfureux, mais il reste de l'oxyde de plomb et du plomb métallique :

$$2(PbO.SO^3) + PbS = 3SO^2 + 2PbO + Pb.$$

Ces deux réactions sont utilisées dans le traitement métallurgique du plomb.

Le fer et le zinc décomposent complétement le sulfate de plomb par voie humide ; il suffit de placer ces métaux dans de l'eau renfermant du sulfate de plomb en suspension et à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide. Le plomb se sépare à l'état métallique.

Le sulfate de plomb est décomposé par les dissolutions bouillantes des carbonates alcalins, et il se transforme en carbonate de plomb. La décomposition se fait encore plus facilement par voie sèche.

Azotate de plomb.

§ 966. On prépare l'azotate de plomb en dissolvant la litharge ou la céruse dans de l'acide azotique en excès. On peut le préparer également en dissolvant le plomb métallique dans l'acide azotique,



en ayant soin de maintenir cet acide en excès. La dissolution, saturée à chaud, abandonne par le refroidissement l'azotate de plomb, cristallisé en octaèdres réguliers. Ces cristaux sont tantôt transparents, tantôt opaques, mais dans les deux cas, ils sont anhydres. L'eau froide ne dissout que $\frac{1}{8}$ environ de son poids d'azotate de plomb; l'eau chaude en dissout beaucoup plus. Les cristaux d'azotate de plomb décrépitent sur un charbon allumé, et comme tous les azotates ils activent la combustion. L'azotate de plomb se décompose par la chaleur en acide hypoazotique qui se dégage, et en protoxyde de plomb qui reste. Nous avons vu (§ 118) qu'on utilisait cette décomposition, dans les laboratoires, pour préparer l'acide hypoazotique.

Si l'on fait bouillir une dissolution d'azotate de plomb avec de l'oxyde ou du carbonate de plomb, on obtient une liqueur qui abandonne, par le refroidissement, des cristaux volumineux de sous-azotate de plomb, $2PbO.AzO^5 + HO$.

On obtient un sous-azotate de plomb renfermant encore une plus grande quantité de base, en traitant par l'ammoniaque l'azotate neutre, ou l'azotate bibasique, il se forme un précipité blanc qui a pour formule $4PbO.AzO^5 + 3HO$. Un grand excès d'ammoniaque décompose ce précipité, et il reste de l'oxyde de plomb hydraté.

Azotites de plomb.

§ 967. Lorsqu'on fait digérer à chaud dans une dissolution d'azotate de plomb du plomb métallique réduit en lame mince, une grande partie de plomb se dissout sans qu'il se dégage aucun gaz; la liqueur prend une teinte jaune et abandonne des cristaux en refroidissant. Ces cristaux, traités par un acide, dégagent des vapeurs nitreuses abondantes. On peut obtenir plusieurs sels différents en variant les proportions de plomb métallique. Si l'on fait digérer, à une température de 60 à 80°, 1 éq. d'azotate de plomb dissous dans une grande quantité d'eau, avec 1 éq. de plomb métallique, jusqu'à ce que le plomb se soit entièrement dissous, on obtient une dissolution jaune qui abandonne, par le refroidissement, de larges lamelles cristallines jaunes ayant pour formule $2PbO.AzO^4 + HO$. La réaction qui les produit est exprimée par l'équation suivante :

$$PbO.AzO^5 + Pb + HO = 2PbO.AzO^4 + HO.$$

Ces cristaux se décomposent facilement à froid, par une dissolution de carbonate de potasse; du carbonate de plomb se précipite, et la liqueur, abandonnée à l'évaporation, dépose successivement des cristaux d'azotate et d'azotite de potasse. Il est probable, d'après

cela, que les cristaux jaunes ne renferment pas de l'acide hypoazotique tout formé, car celui-ci ne paraît pas pouvoir produire de véritables combinaisons salines, mais qu'ils contiennent à la fois de l'azotite et de l'azotate de plomb. Leur formule peut donc être écrite $2PbO.AzO^3+2PbO.AzO^5+2HO$.

Lorsqu'on fait digérer 3 éq. plomb métallique avec une dissolution de 2 éq. azotate de plomb, jusqu'à ce que le plomb soit complétement dissous, on obtient une liqueur qui laisse déposer des petits cristaux orangés beaucoup moins solubles que les lamelles jaunes. Ces cristaux ont pour formule $7PbO.2AzO^4+3HO$; ils se décomposent également par les carbonates alcalins, et la dissolution qui résulte de la réaction donne, par l'évaporation, de l'azotate et de l'azotite alcalins. En considérant ce composé comme renfermant de l'azotate et de l'azotite de plomb, on peut écrire sa formule $4PbO.AzO^5+3PbO.AzO^3+3HO$. On obtient le même composé en faisant bouillir la dissolution du sel jaune avec de l'oxyde de plomb.

Enfin, en faisant bouillir pendant longtemps, avec un excès de plomb métallique, soit une dissolution d'azotate de plomb, soit une dissolution des sels précédents, jaune ou orangé, on obtient des petits cristaux roses qui ont pour formule $4PbO.AzO^3+HO$, et qui sont, par conséquent, un azotite de plomb quadribasique. Il est facile de préparer l'azotite neutre de plomb avec cet azotite basique; il suffit de mettre le sel basique en suspension dans l'eau, et d'y faire passer un courant de gaz acide carbonique; 3 éq. oxyde de plomb se précipitent alors à l'état de carbonate, et la liqueur, abandonnée à l'évaporation dans le vide, laisse déposer des cristaux prismatiques jaunes d'azotite neutre anhydre $PbO.AzO^3$. Au moyen de cet azotite neutre de plomb, on prépare facilement, par double décomposition, les azotites neutres solubles en versant dans la dissolution de l'azotate de plomb, une dissolution de carbonate ou de sulfate de la base que l'on veut obtenir en combinaison avec l'acide azoteux.

Phosphates de plomb.

§ 968. On connaît plusieurs combinaisons de l'oxyde de plomb avec l'acide phosphorique; elles correspondent aux diverses modifications de l'acide phosphorique, décrites (§ 482). En versant une dissolution de phosphate de soude ordinaire $(2NaO+HO)\ PhO^5+24HO$ dans une dissolution d'azotate de plomb, on obtient un précipité blanc, insoluble dans l'eau, mais qui se dissout facilement dans un excès d'acide ou dans les alcalis. Ce précipité a pour formule $(2PbO+HO).PhO^5$; il fond facilement au chalumeau en un globule

jaune, qui prend en se solidifiant des facettes cristallines. On se sert quelquefois de ce caractère pour distinguer les phosphates.

On obtient un phosphate plus riche en oxyde de plomb, $3PbO.PhO^5$, en traitant le phosphate précédent par l'ammoniaque. Les autres phosphates ont été peu étudiés.

On rencontre dans la nature un phosphate de plomb combiné avec une certaine quantité de chlorure de plomb. Ce minéral, appelé *plomb phosphaté*, est cristallisé en prismes réguliers à 6 faces appartenant au système rhomboédrique. Sa couleur est le jaune plus ou moins verdâtre; il a pour formule $3(3PbO.PhO^5)+PbCl$.

Silicates de plomb.

§ 969. L'oxyde de plomb et l'acide silicique se combinent en toutes proportions, et forment, après fusion, des matières vitreuses qui ont une teinte jaune quand la proportion d'oxyde de plomb est considérable. Les silicates de plomb entrent dans la constitution du cristal; nous en avons déjà parlé (§ 669).

Aluminate de plomb, ou *plomb gomme.*

§ 970. On trouve dans la nature une combinaison d'oxyde de plomb avec l'alumine jouant le rôle d'acide; ce minéral présente la formule $PbO.2Al^2O^3+6HO$.

Chrômates de plomb.

§ 971. On obtient du chrômate de plomb neutre, $PbO.CrO^3$, sous forme d'une poudre d'un beau jaune, en versant une dissolution d'acétate neutre de plomb dans une dissolution de chrômate neutre de potasse. Ce sel est employé dans la peinture à l'huile, sous le nom de *jaune de chrôme*, on l'utilise également dans la fabrication des toiles peintes. La nuance du chrômate de plomb est variable suivant la neutralité plus ou moins parfaite des sels employés à la précipitation, suivant la plus ou moins grande dilution des liqueurs et leur température. Le chrômate neutre de plomb se trouve dans la nature; il forme de beaux cristaux prismatiques rouges qui donnent une poussière jaune.

On obtient un chrômate de plomb bibasique, $2PbO.CrO^3$, en fondant du chrômate de plomb neutre avec de l'azotate de potasse; il se dépose au fond du creuset de petits cristaux d'un beau rouge; on décante l'azotate de potasse resté liquide, et on lave rapidement les cristaux du chrômate de plomb basique.

Acétates de plomb.

§ 972. L'acétate neutre de plomb est employé dans la teinture en quantités considérables. On le prépare en traitant la litharge par l'acide acétique ou vinaigre, en ayant soin de laisser un excès d'acide, sans quoi il se formerait des sous-acétates. La liqueur, évaporée lentement, donne de gros cristaux qui ont pour formule $PbO.C^4H^3O^3+3HO$. (La formule de l'acide acétique, au maximum de concentration, est $C^4H^3O^3.HO$.) La dissolution de l'acétate de plomb est parfaitement neutre. Elle absorbe à l'air un peu d'acide carbonique; les parois du flacon se recouvrent d'un léger dépôt de carbonate de plomb, et la dissolution manifeste alors une faible réaction acide. Les cristaux d'acétate neutre de plomb perdent leur eau dans le vide sec et par la chaleur. Ils fondent d'abord dans leur eau de cristallisation, qu'ils perdent complétement à une température de 100°, et subissent ensuite la fusion ignée vers 190°. Chauffés davantage, ils perdent une portion de leur acide acétique, qui se décompose partiellement en dégageant de l'acide carbonique, et il reste un acétate basique, $3PbO.2C^4H^3O^3$, qui se décompose lui-même à une température plus élevée. L'acétate de plomb a une saveur sucrée qui devient astringente et métallique : il se dissout dans les $\frac{7}{10}$ de son poids d'eau froide.

En faisant bouillir une dissolution d'acétate neutre de plomb avec une quantité de litharge égale à la moitié de celle que l'acétate renferme, on obtient une liqueur qui abandonne, après évaporation, des cristaux d'acétate basique de plomb dont la formule est $3PbO.2C^4H^3O^3+HO$. Si l'on fait bouillir la même dissolution avec une quantité d'oxyde de plomb égale à celle que l'acétate neutre renferme, on obtient une liqueur qui donne des cristaux d'un sel encore plus basique, et dont la formule est $3PbO.C^4H^3O^3+HO$.

Enfin, si l'on fait bouillir la dissolution de ce dernier sel basique avec un excès d'oxyde de plomb, on obtient un composé très-peu soluble, qui se dépose presque complétement pendant le refroidissement. Ce composé a pour formule $6PbO.C^4H^3O^3$.

On emploie en médecine, sous le nom d'*extrait de Saturne* ou d'*eau blanche*, une dissolution d'un acétate basique de plomb, que l'on obtient en dissolvant dans 3 ½ parties d'eau 2 parties d'acétate neutre de plomb et 1 partie de litharge. On peut considérer cette liqueur comme renfermant un mélange des deux sous-acétates $3PbO.2C^4H^3O^3+HO$ et $3PbO.C^4H^3O^3+HO$. Les dissolutions des sous-acétates de plomb ont une réaction alcaline très-prononcée: elles bleuissent énergiquement la teinture rouge de tournesol.

L'acide carbonique les décompose ; du carbonate de plomb se précipite, et la liqueur renferme de l'acétate neutre mêlé d'une certaine quantité d'acide acétique libre.

Carbonate de plomb.

§ 973. Le carbonate de plomb se trouve cristallisé dans la nature ; il forme de beaux cristaux transparents et très-réfringents, qui appartiennent au quatrième système cristallin. Ils sont isomorphes avec l'arragonite. On prépare ce sel, par double décomposition, en versant un carbonate alcalin dans la dissolution d'un sel de plomb soluble. Il se forme un précipité blanc, qui est du carbonate neutre anhydre, à peu près complétement insoluble dans l'eau.

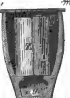
Le carbonate de plomb est employé dans la peinture à l'huile, on lui donne le nom de *céruse* ou *blanc de plomb*. On le prépare en grand par plusieurs procédés très-différents en apparence, mais revenant tous, en dernière analyse, à décomposer par l'acide carbonique du sous-acétate de plomb produit par des réactions diverses.

L'un de ces procédés, celui qui est appelé *procédé de Clichy* parce que c'est à Clichy, près de Paris, qu'il a d'abord été pratiqué, consiste à dissoudre, à froid, de la litharge dans de l'acide acétique, de manière à obtenir une dissolution d'acétate basique renfermant une grande quantité d'oxyde de plomb, et à la décomposer par l'acide carbonique. L'acide carbonique est produit par la combustion du foyer qui sert à chauffer les chaudières dans lesquelles on sature l'acide acétique par l'oxyde de plomb. A cet effet, l'air poussé à travers la grille du foyer par une machine soufflante, est amené par des tuyaux, dans la dissolution de sous-acétate de plomb qu'il s'agit de décomposer. Dans quelques localités, on utilise l'acide carbonique qui sort de la terre (§ 253) L'oxyde de plomb se trouve presque complétement précipité à l'état de carbonate, et la liqueur renferme la totalité de l'acide acétique. On emploie celui-ci pour dissoudre une nouvelle quantité d'oxyde de plomb, et la nouvelle dissolution est soumise une seconde fois à l'action de l'acide carbonique. Le même acide acétique pourrait donc servir à transformer une quantité indéfinie d'oxyde de plomb en céruse, mais, dans la réalité, il y a toujours une certaine quantité d'acide acétique perdue dans les diverses manipulations, et il faut en ajouter un peu à chaque nouvelle opération.

En Angleterre, on se contente d'exposer à un courant de gaz acide carbonique obtenu par la combustion du charbon, de la litharge mouillée avec de l'acide acétique, ou avec une dissolution d'acétate neutre de plomb. En très-peu de temps, la litharge se change entièrement en carbonate de plomb.

La plus grande partie de la céruse consommée en France se prépare dans le département du Nord, par un procédé qui a d'abord été pratiqué en Hollande, et nommé, pour cette raison, *procédé hollandais*. On roule, sous forme de spirales, des bandes de plomb de 0m,12 à 0m,15 de large, et de 0m,6 à 1m,0 de longueur; on place chacun de ces rouleaux Z (fig. 539) dans un pot de grès vernissé, muni, à quelques centimètres au-dessus de son fond, de deux petits rebords *b*, *b*, sur lesquels s'appuie le rouleau de plomb. Chaque pot contient, au fond, une petite quantité de vinaigre de mauvaise qualité, obtenu avec de la bière fermentée, et est recouvert par un disque de plomb *mn* qui le ferme incomplétement. On dispose un grand nombre de ces pots, sur plusieurs rangées, dans une couche de fumier de cheval. On les recouvre de paille; puis on établit une seconde série de pots au-dessus des premiers. On remplit encore de fumier les interstices, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on ait disposé 5 ou 6 assises de pots, les unes au-dessus des autres. Enfin, on recouvre le tout avec du fumier, que l'on maintient extérieurement au moyen de planches, de manière à permettre à l'air un accès lent dans toute la masse.

Fig. 539.



En Angleterre et dans plusieurs fabriques de France, on remplace le fumier par de la tannée, ou écorce de chêne provenant des tanneries. Le vinaigre est placé dans des capsules de terre cuite enterrées dans la tannée, et l'on charge par-dessus le plomb préalablement coulé sous forme de petites grilles, de manière à former une épaisseur de 1 à 2 décimètres. On place par-dessus un lit de planches, une nouvelle couche de tannée, puis un nouveau lit de pots à vinaigre recouverts de plomb, et ainsi de suite. L'opération chimique marche plus lentement avec la tannée qu'avec le fumier, mais elle est plus économique dans les localités où l'on peut se procurer la tannée à bon marché.

Le vinaigre des pots donne des vapeurs d'eau et d'acide acétique. Le plomb, au contact de ces vapeurs ainsi qu'à celui de l'air, s'oxyde rapidement à sa surface, et se couvre de sous-acétate de plomb. D'un autre côté, le fumier entrant en fermentation, dégage de l'acide carbonique et élève fortement la température du milieu, de sorte que le dégagement des vapeurs acides devient de plus en plus abondant. L'acide carbonique décompose le sous-acétate de plomb, et le transforme en carbonate. L'acide acétique devenu libre détermine la formation d'une nouvelle quantité de sous-acétate, qui se change à son tour en carbonate, et ainsi de suite. Au bout de 5 à 6 semaines.

l'opération est terminée; et les disques de plomb qui recouvraient les pots sont changés presque complétement en carbonate. Les rouleaux de plomb sont corrodés plus ou moins profondément; on les déroule, on les bat pour en détacher le carbonate, puis ils sont chargés dans de nouveaux pots jusqu'à ce qu'ils aient complétement disparu. La céruse est broyée en poudre fine, purifiée par lévigation; puis placée dans des pots de terre poreux, où elle se dessèche.

On mêle souvent à la céruse une certaine quantité de sulfate de baryte, ou de craie. Pour constater ce mélange, il suffit de traiter la céruse par de l'acide azotique, qui dissout les carbonates de plomb et de chaux, mais laisse le sulfate de baryte. On évapore la dissolution des azotates, et l'on reprend par l'alcool, qui dissout l'azotate de chaux et laisse l'azotate de plomb.

Caractères distinctifs des sels de plomb.

§ 974. Les sels neutres formés par le protoxyde de plomb sont incolores lorsque l'acide n'est pas coloré par lui-même; les sous-sels ont, au contraire, souvent une teinte jaune. Les sels solubles ont une saveur sucrée.

La potasse et la soude caustiques donnent, à froid, des précipités blancs d'hydrate de protoxyde de plomb qui se dissolvent dans un excès de réactif alcalin.

Les carbonates alcalins donnent un précipité blanc de carbonate de plomb, qui ne se dissout pas dans un excès du réactif.

L'acide sulfhydrique produit un précipité noir de sulfure de plomb, lors même que la liqueur renferme un grand excès d'acide. Les sulfures alcalins donnent le même précipité; celui-ci ne se dissout pas dans un excès de liquide précipitant.

Les dissolutions des sels de plomb donnent, avec les sulfates solubles, un précipité blanc, insoluble dans l'eau, que l'on peut confondre au premier abord avec le sulfate de baryte, mais qui se distingue facilement de ce dernier en ce qu'il noircit par l'hydrogène sulfuré.

Le prussiate de potasse précipite en blanc les sels de plomb.

Si l'on verse, dans une dissolution un peu concentrée et chaude d'un sel de plomb, de l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble, on obtient un précipité blanc de chlorure de plomb qui se change, par le refroidissement, en petites lamelles cristallines d'un aspect caractéristique. Si l'on remplace le chlorure par un iodure, on obtient des paillettes jaunes d'or, également caractéristiques.

Le fer, le zinc et l'étain précipitent le plomb, à l'état métallique, de ses dissolutions.

Enfin, les sels de plomb se reconnaissent facilement au chalumeau,

en ce que, chauffés avec du carbonate de soude sur un charbon, dans la flamme réduisante, ils donnent un globule de plomb métallique, facile à reconnaître à ses propriétés physiques et chimiques.

COMBINAISONS DU PLOMB AVEC LE SOUFRE.

§ 975. Le sulfure de plomb PbS, correspondant au protoxyde PbO, se trouve dans la nature, sous forme de beaux cristaux cubiques, brillants et d'un gris bleuâtre. Les minéralogistes lui donnent le nom de *galène*. C'est le plus commun de tous les minéraux du plomb; c'est aussi le plus important, car il fournit la presque totalité du plomb du commerce. On obtient ce sulfure directement, en fondant du plomb en grenailles avec du soufre; la combinaison a lieu avec incandescence. Mais il est nécessaire, pour obtenir le sulfure pur; de réduire la matière en poudre et de la chauffer une seconde fois avec du soufre. En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une dissolution d'un sel de plomb, on obtient un précipité noir qui est du protosulfure de plomb très-divisé.

Le sulfure de plomb fond à la chaleur rouge; si le refroidissement est très-lent, la masse présente, après sa solidification, une texture cristalline dans laquelle il est facile de constater le clivage cubique. Le sulfure de plomb est un peu volatil; on peut le sublimer dans un tube de porcelaine au milieu d'un courant gazeux. Les parois plus froides du tube se recouvrent de petits cristaux cubiques de sulfure, remarquables par leur bel éclat.

Le sulfure de plomb se grille facilement au contact de l'air; les produits sont différents suivant la température et la manière dont l'opération est conduite. Généralement il se forme beaucoup de sulfate de plomb et de l'oxyde, mais on peut obtenir aussi beaucoup de plomb métallique. Nous avons vu, en effet (§ 965), qu'en chauffant 1 éq. sulfate de plomb avec 1 éq. sulfure de plomb, on obtenait 2 éq plomb métallique et un dégagement d'acide sulfureux. En outre, si l'on chauffe 1 éq. sulfure de plomb avec 2 éq. protoxyde de plomb, il se dégage de l'acide sulfureux, et on obtient 3 éq. plomb métallique:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2;$$

or, on conçoit que ces différentes réactions puissent survenir pendant le grillage du sulfure de plomb. Nous en verrons des exemples lorsque nous nous occuperons de la métallurgie du plomb.

Le sulfure de plomb n'est pas sensiblement attaqué par l'acide sulfurique étendu, ni par l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique concentré et bouillant le change en sulfate de plomb, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide azotique attaque facilement la ga-

lène, même quand il est étendu. Lorsque cet acide est mêlé à une quantité suffisante d'eau, le soufre se sépare à l'état libre, et le plomb se dissout à l'état d'azotate. L'acide azotique fumant transforme le sulfure de plomb en sulfate. Enfin l'acide azotique, à un état de concentration moyen, transforme une grande partie du sulfure en sulfate; le reste du sulfure donne du soufre libre et du plomb qui se dissout à l'état d'azotate.

En chauffant 1 éq. de sulfure de plomb avec 1 éq. de plomb métallique, on obtient un *sous-sulfure de plomb*, Pb^2S, que l'on rencontre constamment dans la métallurgie du plomb, où il forme ce qu'on appelle les *mattes plombeuses*. Le sulfure de plomb paraît même pouvoir se combiner avec des quantités de plomb plus considérables.

COMBINAISON DU PLOMB AVEC LE SÉLÉNIUM.

§ 975 *bis*. Le séléniure de plomb a été trouvé dans quelques mines de galène, principalement dans le Hartz. Il forme des masses cristallines, à clivage cubique, qui ressemblent beaucoup à la galène. C'est de ce minéral que l'on extrait le sélénium. A cet effet, on chauffe dans un creuset un mélange intime de séléniure de plomb pulvérisé, d'azotate et de carbonate de soude; on reprend par l'eau bouillante la masse fondue, et on obtient une dissolution qui renferme du séléniate de soude que l'on en sépare par cristallisation. On fait bouillir le séléniate avec un excès d'acide chlorhydrique, qui fait passer l'acide sélénique à l'état d'acide sélénieux; enfin, on précipite le sélénium par l'acide sulfureux.

COMBINAISON DU PLOMB AVEC L'ARSENIC.

§ 976. Le plomb et l'arsenic se combinent facilement, et donnent des produits cristallins très-cassants.

COMBINAISON DU PLOMB AVEC LE CHLORE.

§ 977. Le plomb est facilement attaqué par le chlore; il ne donne qu'une seule combinaison, le protochlorure de plomb, PbCl. On prépare facilement le chlorure de plomb en chauffant de la litharge avec de l'acide chlorhydrique; la litharge se transforme en une poudre cristalline blanche, formée par de petits cristaux aciculaires, ou par des paillettes minces. Ce chlorure est peu soluble dans l'eau, surtout dans l'eau froide. Une liqueur, saturée à chaud, abandonne, par le refroidissement, sous la forme de petits cristaux, la plus grande partie de la matière dissoute. Le chlorure de plomb fond avant la

chaleur rouge, et il se fige en une matière qui présente l'aspect de la corne et se laisse couper au couteau. A une température plus élevée, il donne des fumées abondantes. On peut préparer le chlorure de plomb par double décomposition, en versant une dissolution de sel marin dans une dissolution concentrée d'un sel de plomb.

Le chlorure de plomb et l'oxyde de plomb peuvent se combiner en plusieurs proportions; ils donnent des oxychlorures, qui cristallisent facilement par fusion. Ces oxychlorures sont d'une belle couleur jaune; on les utilise dans la peinture sous les noms de *jaune minéral*, de *jaune de Cassel*, de *jaune de Turner*. On prépare le jaune de Cassel en chauffant ensemble, jusqu'à fusion, 10 parties de minium et 1 partie de sel ammoniac; la masse présente une texture à larges lamelles cristallines. Sa formule est $PbCl + 7PbO$. Le jaune de Turner se prépare en faisant une pâte avec 7 parties de litharge, 1 partie de sel marin et une certaine quantité d'eau. On abandonne le mélange à lui-même pendant plusieurs jours, on lave à grande eau pour enlever la soude, et l'on fond le résidu dans un creuset.

COMBINAISON DU PLOMB AVEC L'IODE.

§ 978. Si l'on verse, dans une dissolution chaude et suffisamment étendue d'un sel de plomb, une dissolution d'iodure de potassium, la liqueur abandonne, par le refroidissement, des paillettes cristallines jaunes d'iodure de plomb $PbIo$, qui présentent l'éclat de l'or.

Dosage du plomb; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 979. Le plomb se dose à l'état de protoxyde anhydre, ou à l'état de sulfate. On le précipite souvent de ses dissolutions à l'état de carbonate. Le précipité, calciné au rouge, se change en protoxyde; mais il est important de ne pas calciner la matière avec le filtre, car une portion de l'oxyde de plomb serait ramenée à l'état métallique, et le plomb attaquerait fortement le creuset de platine, si l'expérience se faisait dans un vase de ce métal. Il faut donc avoir soin de détacher la matière du filtre, et de la faire tomber dans le creuset; après quoi on brûle le filtre au bout d'un fil de platine tenu au-dessus du creuset, pour que la matière incinérée y retombe. On chauffe ensuite le creuset au rouge sur une lampe à alcool. Pour plus de certitude, on mouille la matière avec quelques gouttes d'acide azotique et on la calcine de nouveau. Il faut prendre des précautions analogues quand on calcine le sulfate de plomb; car,

au contact de la matière organique, le sulfate de plomb se change en sulfure.

On sépare le plomb des métaux alcalins au moyen des carbonates et des sulfates solubles, ou par l'hydrogène sulfuré ; le plomb seul est précipité. On le sépare de la magnésie, de l'alumine, des oxydes de manganèse, de fer, de chrôme, de cobalt, de nickel, de zinc, etc., par les sulfates alcalins, ou par l'hydrogène sulfuré. On le sépare du cadmium au moyen des sulfates alcalins, qui ne précipitent que le plomb. On le sépare du titane par l'hydrogène sulfuré que l'on fait passer à travers la liqueur fortement acide ; le plomb est seul précipité. Pour séparer le plomb de l'étain, on précipite les deux métaux ensemble par un carbonate alcalin ; on calcine le précipité, puis on le traite par l'acide azotique ; l'étain se change en acide stannique, et l'oxyde de plomb en azotate de plomb. En reprenant par l'eau, l'azotate de plomb seul se dissout.

Essai des minerais de plomb par voie sèche.

§ 980. La galène est le principal minerai de plomb. Pour en faire l'essai on mêle 20 gr. de galène pulvérisée avec 30 gr. de flux noir, et 5 ou 6 gr. de petits clous de fer, dits *pointes de Paris ;* puis l'on place le mélange dans un creuset de terre que l'on chauffe à une forte chaleur rouge. La galène est décomposée, son soufre se combine en partie avec le fer et en partie avec la matière alcaline du flux noir : le plomb se sépare et forme un culot au fond du creuset. Après le refroidissement, on casse le creuset, on détache le culot de plomb, on l'aplatit sous un marteau afin de s'assurer s'il ne renferme pas quelques clous de fer, que l'on détacherait facilement, puis on le pèse. Une petite quantité de plomb passe dans la scorie ; mais on peut négliger cette faible perte dans la plupart des essais industriels.

ALLIAGES.

§ 981. Le plomb forme plusieurs alliages employés dans les arts. Les principaux sont : l'alliage des imprimeurs, composé d'antimoine et de plomb, et les alliages de plomb et d'étain, dont on se sert pour les soudures, et la poterie d'étain.

L'alliage employé pour les caractères d'imprimerie correspond à peu près à la formule Pb^2Sb, il est formé de

Plomb....................	76,2
Antimoine................	23,8
	100,0

On y ajoute quelquefois une petite quantité de bismuth.

L'analyse de cet alliage se fait au moyen de l'acide azotique, qui dissout le plomb à l'état d'azotate de plomb et transforme l'antimoine en acide antimonique. On évapore à sec pour chasser l'excès d'acide. L'eau dissout ensuite l'azotate de plomb, et laisse l'acide antimonique insoluble. Comme il est difficile de transformer complétement par l'acide azotique l'antimoine en acide antimonique, il convient de réduire le résidu à l'état d'antimoine métallique, en le chauffant dans un tube de verre, au milieu d'un courant de gaz hydrogène. Le plomb est dosé par différence; mais on peut aussi le doser à l'état de sulfate en précipitant, par un sulfate alcalin, la dissolution qui le renferme. Si l'alliage contenait du bismuth, il faudrait, après avoir évaporé à sec la dissolution nitrique, reprendre le résidu par de l'eau acidulée avec de l'acide azotique, afin de dissoudre le plomb et le bismuth. On saturerait ensuite avec précaution la liqueur par de l'ammoniaque, qui précipiterait le bismuth, sans précipiter le plomb, si on n'en ajoutait pas un trop grand excès. La séparation parfaite du plomb et du bismuth présente des difficultés.

Le plomb et l'étain s'allient facilement en toutes proportions. La fusibilité de ces alliages varie beaucoup selon les diverses proportions des deux métaux.

Le plomb pur fond à	....	335°
L'alliage Pb^3Sn »	....	289
» $Pb\,Sn$ »	....	241
» $Pb\,Sn^2$ »	....	196
» $Pb\,Sn^3$ »	....	186
» $Pb\,Sn^4$ »	....	189
» $Pb\,Sn^5$ »	....	194
L'étain pur »	....	225

Ainsi, l'alliage le plus fusible correspond à la formule $PbSn^3$, il fond à une température plus basse que le métal le plus fusible qui entre dans sa constitution. Ces alliages se défont facilement par liquation (§ 315).

Pour la poterie d'étain, on allie à l'étain de 12 à 18 pour 100 de plomb, celui-ci donne plus de dureté au métal et permet de le travailler plus facilement sur le tour.

La soudure des plombiers est composée de :

Plomb..................	2 parties
Étain...................	1 »

Cette soudure fond vers 275°.

La soudure des ferblantiers renferme :

Plomb..................	1 partie
Étain....................	1 »

L'analyse des alliages de plomb et d'étain se fait avec la plus grande facilité. Il suffit d'attaquer l'alliage par de l'acide azotique qui dissout le plomb et transforme l'étain en acide stannique insoluble. On dose l'étain à l'état d'acide stannique calciné, et le plomb par différence.

MÉTALLURGIE DU PLOMB.

§982. On trouve dans la nature un grand nombre de minéraux renfermant du plomb ; les principaux sont : le sulfure de plomb ou galène, le séléniure, le carbonate, le chlorophosphate, et le chrômate. Le sulfure et le carbonate de plomb sont les seuls minéraux assez abondants pour servir comme minerais de plomb.

La galène se trouve en général dans des filons qui traversent les terrains primitifs et les terrains de transition ; elle forme souvent aussi des amas plus ou moins considérables dans les terrains de transition et dans l'étage inférieur des terrains secondaires. Enfin, certains grès, appartenant à la formation du grès bigarré, sont imprégnés de petits grains de galène, que l'on sépare facilement au moyen de la préparation mécanique, lorsque le grès n'est pas trop dur.

La galène subit toujours une préparation mécanique. Le minerai extrait de la mine est d'abord soumis à un triage à la main, qui en sépare des morceaux assez riches pour être fondus immédiatement ; le reste est broyé entre des cylindres et porté au criblage. On obtient ainsi une nouvelle portion de minerai bon à fondre, et un minerai intimement mêlé de gangue, qui est bocardé, puis lavé dans les caisses ou sur des tables. Ces préparations donnent un schlich plus ou moins fin qui est envoyé à l'usine.

La galène renferme souvent une assez grande quantité d'argent pour qu'on puisse l'en extraire avec avantage ; son traitement métallurgique est alors dirigé sous le double point de vue de l'extraction du plomb et de celle de l'argent. Quelques galènes sont mélangées de pyrites cuivreuses, et donnent, à une certaine époque de leur traitement, des mattes assez riches en cuivre pour qu'on les traite comme minerai cuivreux.

Le carbonate de plomb forme de petits amas dans les terrains secondaires ; le plus souvent, il existe dans le voisinage des mines de galène. Son traitement métallurgique est très-simple : on le fond,

au contact du charbon, dans des petits fourneaux à cuve, appelés *fourneaux à manche ;* le plomb est réduit et se sépare facilement des scories.

Les gangues qui accompagnent le plus ordinairement les minerais de plomb sont : le quartz, le carbonate de chaux, le sulfate de baryte, et le spath fluor. Il faut s'arranger de manière que le lit de fusion renferme les substances nécessaires à une fusion facile des scories. Pour satisfaire à cette condition, on est fréquemment obligé d'ajouter des matières étrangères, afin d'obtenir des scories plus fusibles

§ 983. Les procédés métallurgiques à l'aide desquels on extrait le plomb de la galène se divisent en deux classes :

Dans la première, on fond le minerai avec du fer métallique qui enlève le soufre au plomb, forme un sulfure de fer fusible, et met le plomb en liberté. Théoriquement, il faut fondre

1 éq. sulfure de plomb.....	1494,5
1 » fer..................	350,0
	1844,5.

On obtient

1 éq. plomb...............	1294,5
» sulfure de fer........	550,0
	1844,5.

La seconde méthode est fondée sur les deux réactions suivantes déjà indiquées (§ 965).

Si l'on fond ensemble 1 éq. sulfure de plomb, et 2 éq. oxyde de plomb, on obtient 3 éq. plomb métallique, et 1 éq. acide sulfureux qui se dégage :

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2.$$

Si l'on fond ensemble 1 éq. sulfure de plomb et 1 éq. sulfate de plomb, 2 éq. acide sulfureux se dégagent, et l'on obtient 2 éq. plomb métallique.

La méthode fondée sur ces réactions, et qu'on appelle *méthode par réaction*, consiste à griller la galène dans un fourneau à réverbère jusqu'à ce qu'il se soit formé une certaine quantité d'oxyde et de sulfate ; puis, à donner un coup de feu après avoir mélangé intimement la matière, et avoir fermé toutes les portes du fourneau. C'est pendant cette seconde période de l'opération que la réaction entre le sulfate et le sulfure a lieu, et que le plomb se sépare.

§ 984. La réduction de la galène, par le fer, est surtout employée pour les minerais dont la gangue est très-siliceuse. Ces minerais se



prêtent difficilement à la méthode par réaction, parce qu'une grande partie de l'oxyde de plomb se combine avec la silice et ne réagit plus sur le sulfure. Le traitement par le fer est pratiqué dans les usines du Hartz; le voici tel qu'il est exécuté dans les usines de Clausthal.

On forme un lit de fusion, composé de minerais de triage et de schlichs; on y mêle différents produits secondaires du traitement du plomb, dont nous indiquerons successivement l'origine; enfin on ajoute une certaine quantité de fonte grenaillée. Le lit de fusion se compose ordinairement de :

34 quintaux de minerai trié et de schlich, renfermant 24 quintaux de galène pure;
4 à 5 » de débris de sole des fourneaux à coupellation fortement imprégnés de litharge;
1 » d'abstrich de la coupellation;
39 » de scories provenant d'une première fusion de minerai, ou données par la fusion des mattes. Ces scories ont pour but de faciliter la fusion des gangues;
1 ½ » de fonte de fer grenaillée.

La fusion a lieu dans un fourneau à cuve (fig. 540, 541, 542 et 543) de 6 à 7 mètres de haut, et de 1 mètre environ de large, dans sa plus grande largeur. Au bas de la cuve, se trouve un creuset qui sort en partie du fourneau. La base de ce creuset est formée par deux pierres de grès, disposées en gouttière, et sur lesquelles on tasse fortement un mélange d'argile et de charbon, de façon à former une cavité qui s'étend jusqu'au dehors du fourneau. Un canal de coulée débouche à la partie inférieure de ce creuset, et permet de faire sortir les produits liquides qui s'y sont accumulés. Ces produits se rendent dans un second creuset E, tout à fait extérieur. Le fourneau reçoit le vent de deux tuyères disposées sur la face opposée à la tympe.

Le minerai est chargé sur la face des tuyères, et le combustible l'est du côté du contre-vent. Comme il s'attache toujours, autour des tuyères, des scories que le vent froid a refroidies brusquement, l'ouvrier les dispose autour des tuyères, de manière à former un canal qui s'avance de 2 décimètres environ dans l'intérieur du fourneau. Il établit ainsi un prolongement de la tuyère, auquel il donne le nom de *nez de la tuyère*. Le nez a pour but d'amener immédiatement le vent dans le combustible, et d'empêcher qu'il ne traverse d'abord le minerai, qui serait ainsi exposé à une action oxydante, et

abandonnerait aux scories beaucoup d'oxyde de plomb. Le fondeur doit veiller avec le plus grand soin à maintenir une forme convenable au nez de la tuyère ; il la modifie suivant la marche du fourneau.

Fig. 540. Fig. 541.

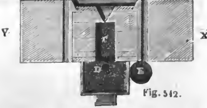


Fig. 542.

Il faut que la température soit peu élevée dans la partie supérieure de la cuve, sans quoi il y aurait beaucoup de galène entraînée par volatilisation. Dans tous les cas, les gaz traversent au sortir du gueulard G et avant de se rendre dans la cheminee T, plusieurs chambres de condensation établies au-dessus du fourneau de fusion ; ils y déposent d'abondantes poussières plombifères que l'on recueille à la fin de chaque campagne, et qu'on fait passer dans les lits de fusion.

Pendant le fondage, les scories coulent continuellement. Un aide détache celles qui se solidifient au sortir du fourneau et les entraîne au dehors à l'aide d'un crochet. Lorsque le bassin intérieur est plein de produits métalliques, on fait la percée du canal qui établit la communication entre les bassins D et E. La matière se rend dans le creuset extérieur E ; elle s'y divise en deux couches : la couche inférieure est du plomb métallique ; la couche supérieure est formée de sulfure de plomb Pb^2S, mêlé à d'autres sulfures métalliques qui se trouvaient dans le minerai, et au sulfure de fer qui provient de la réaction du fer métallique sur la galène. Cette matière porte le nom de *première matte plombeuse ;* elle se solidifie promptement ; l'ouvrier l'enlève avec un crochet et la met à part. Il puise ensuite le plomb avec une cuiller, et le coule dans des moules qui lui donnent la forme de disques lenticulaires. Les scories les plus pures, c'est-à-dire les plus pauvres en plomb, sont rejetées ; mais celles qui surnagent la matte dans le bassin de percée et qui renferment toujours des grenailles de plomb, sont mises de côté pour être ajoutées au lit de fusion. Quelquefois cependant on prend pour cela des scories pures, mais c'est seulement dans le cas où les scories riches viennent à manquer. Le lit de fusion dont nous venons de donner la composition fournit 19 quintaux de plomb, et 7 à 8 quintaux de première matte, renfermant de 2 à 2 ½ quintaux de plomb.

Fig. 513.

§ 985. Les premières mattes sont accumulées dans l'usine jusqu'à ce qu'il y en ait une quantité suffisante pour en entreprendre le traitement. Elles sont grillées en tas sur une couche de combustible ; une grande partie du soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux. Ce premier grillage dure de 3 à 4 semaines. On fait ensuite un triage de la matière ; les morceaux qui ont été suffisamment grillés sont envoyés à l'usine ; les autres sont soumis à un second grillage en tas. Quatre grillages successifs sont nécessaires pour que toute la matière soit convenablement préparée.

Un lit de fusion de matte se compose de :

32 quintaux de matte grillée ;
30 » de scories riches, provenant de la fonte des minerais ;

4 à 5 quintaux de débris de sole de coupellation ;
2 » d'abstrichs ;
2 » de scories provenant de la réduction des litharges ;
1 » de fonte grenaillée.

Les mattes grillées sont fondues dans un fourneau à manche. C'est un petit fourneau à cuve (fig. 544, 545 et 546) de 1^m,5 environ de

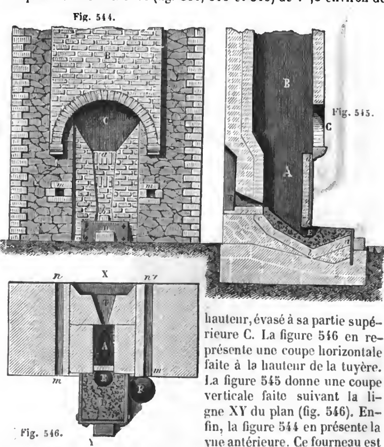


Fig. 544.

Fig. 545.

Fig. 546.

hauteur, évasé à sa partie supérieure C. La figure 546 en représente une coupe horizontale faite à la hauteur de la tuyère. La figure 545 donne une coupe verticale faite suivant la ligne XY du plan (fig. 546). Enfin, la figure 544 en présente la vue antérieure. Ce fourneau est alimenté par une seule tuyère T, à laquelle on ménage un nez de 1 décimètre de longueur. Au fond du fourneau se trouve un creuset brasqué E, sortant en partie du fourneau, et communiquant, au moyen d'un canal de percée, avec un creuset extérieur F, situé à un niveau plus bas.

Le combustible est du coke.

Pendant le grillage de la matte, la plus grande partie du sulfure de fer est passée à l'état d'oxyde. Dans la fusion au fourneau à manche, l'oxyde de fer se combine avec les silicates des scories ajoutées et avec les cendres du combustible. Il se forme une nouvelle scorie très-fusible, qui coule continuellement hors du fourneau. Le sulfure de plomb est réduit par le fer métallique, et il se forme une nouvelle quantité de plomb et une seconde matte analogue à la première. Lorsque la matte s'est solidifiée, on l'enlève et on moule le plomb métallique sous forme de disques. Les secondes mattes sont mises de côté pour être soumises à un nouveau traitement.

Un lit de fusion de première matte, composé comme nous l'avons indiqué, donne 12 quintaux de plomb et 8 quintaux de seconde matte.

Les secondes mattes sont soumises à un traitement semblable à celui que l'on a fait subir aux premières. Elles sont grillées à 3 ou 4 feux, puis repassées au fourneau à manche, avec des additions semblables à celles des premières mattes. On obtient ainsi une certaine quantité de plomb métallique et une troisième matte, qui est grillée à son tour et fondue au fourneau à manche. Ce nouveau traitement donne une nouvelle quantité de plomb et une quatrième matte.

Le cuivre qui se trouve dans le minerai primitif ayant plus d'affinité pour le soufre que n'en a le plomb, passe indéfiniment dans les mattes; de sorte que ce métal, qui existe en quantité très-petite dans le minerai primitif, s'est concentré dans la quatrième matte en proportion assez grande pour que cette matte soit considérée comme un minerai cuivreux très-riche, et envoyée aux usines à cuivre. On lui donne le nom de *matte cuivreuse*.

§ 986. Lorsque la gangue de la galène est peu siliceuse, on préfère appliquer au minerai le procédé par réaction. C'est ce qui arrive en Angleterre, en Carinthie et dans plusieurs usines à plomb de France, notamment à Poullauen en Bretagne.

Le minerai, à l'état de schlich, est disposé sur la sole d'un fourneau à réverbère (fig. 547 et 548), de 3 ou 4 mètres de long sur à peu près autant de large. Cette sole est formée, tantôt avec des scories pulvérisées, tantôt avec une argile peu siliceuse. Elle présente vers le milieu une excavation B, dans laquelle se rassemble le plomb métallique fondu. Un petit conduit, communiquant à l'extérieur, permet de vider cette excavation et de recueillir le plomb fondu dans des marmites en fonte G, placées dessous. Le schlich est chargé par une ouverture supérieure T, munie d'une trémie. Trois ouvertures latérales *o*, *o*, *o*, sont pratiquées sur chacune des deux faces opposées du fourneau, et servent au travail des ouvriers. On brûle de la

houille sur la grille F. La flamme et le courant d'air chaud, après avoir parcouru le fournea 1, traversent de longues chambres de condensation, où elles dépos nt les matières entraînées mécaniquement ou par volatilisation.

La quantité de minerai que l'on traite à la fois dans le fourneau

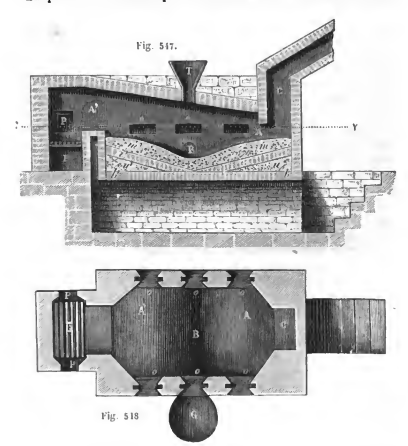


Fig. 517.

Fig. 518

est très-variable suivant les usines. En Angleterre, on opère sur 20 à 25 quintaux. On étend le minerai bien uniformément sur la sole, et on le grille pendant 2 ou 4 heures à la chaleur du rouge sombre ; il se dégage de l'acide sulfureux, et il se forme beaucoup d'oxyde et de sulfate de plomb. L'ouvrier remue fréquemment la matière avec un ringard, pour faciliter le grillage en renouvelant les surfaces. Au bout de ce temps, qui est la première période du grillage, l'ouvrier

ferme les portes de travail, et donne un coup de feu. Le sulfure de plomb non altéré réagit sur l'oxyde de plomb et sur le sulfate; il se sépare du plomb métallique et du sous-sulfure de plomb Pb^2S, qui forme une matte plombeuse très-fusible. Ces deux matières fondues se rendent dans l'excavation intérieure; après quelque temps on les fait écouler au dehors. On recommence alors le grillage de la matière restée sur la sole, en ouvrant de nouveau les portes de travail, et remuant la matière avec les ringards; on laisse en même temps la température du fourneau s'abaisser. On ferme ensuite de nouveau les portes du fourneau, et l'on donne un second coup de feu, qui fournit une nouvelle quantité de plomb métallique. On répète ces opérations alternatives plusieurs fois de suite.

Dans quelques usines, on projette de temps en temps sur la sole de petites quantités de chaux qui diminuent la fusibilité des scories. Dans d'autres, on ajoute, à un certain moment, du charbon pulvérulent, qui a pour but de décomposer les oxysulfures de plomb qui se forment, et de ramener en arrière le grillage, lorsqu'il a été trop avancé. Vers la fin de l'opération, quand la plus grande partie du plomb s'est écoulée, il reste sur la sole des crasses scorifiées, imbibées de plomb métallique; on en sépare une grande partie du métal, en donnant un coup de feu, et laissant ensuite refroidir le fourneau lentement. Cette dernière période de l'opération s'appelle le *ressuage*. L'opération entière dure de 7 à 8 heures en Angleterre; dans les usines françaises elle dure de 12 à 16 heures.

Les mattes qui proviennent du traitement au fourneau à réverbère sont ajoutées, dans les usines anglaises, au grillage d'une nouvelle quantité de minerai. Dans la plupart des usines du continent, on les repasse au fourneau à manche.

Souvent, on grille les mattes en tas, et on les fond ensuite, après une addition convenable de scories, dans un fourneau à manche très-bas, qu'on appelle *fourneau écossais*. La réaction entre le sulfate, l'oxyde et le sulfure de plomb se fait pendant cette fusion; on obtient du plomb métallique, une matte et des scories. Le fourneau écossais est représenté en coupe horizontale par la figure 550; la figure 549 en donne une section verticale, faite par la ligne AB du plan. Ce fourneau n'a que 1 mètre de hauteur; le vent est fourni par une seule tuyère T. Le plomb métallique et la matte sont reçus dans une marmite en fonte M. L'ouvrier retire de temps en temps, avec son ringard, les crasses qui s'accumulent au bas du fourneau; comme ces crasses renferment beaucoup de plomb disséminé, l'ouvrier les rejette dans le fourneau.

§ 987. Le plomb qui provient de ces divers traitements renferme

souvent de l'argent en quantité assez considérable pour qu'on pu'sse l'en extraire avec grand avantage; on lui donne alors le nom de *plomb d'œuvre*. La séparation de l'argent se fait par le procédé de la *coupellation*. Cette opération est fondée sur la propriété que possède le plomb de s'oxyder quand on le chauffe au contact de l'air, tandis que l'argent ne s'oxyde pas, et se concentre indéfiniment dans le plomb qui est resté à l'état métallique. A la fin du grillage, lorsque tout le plomb s'est oxydé, l'argent reste isolé. Pour que l'oxydation du plomb marche promptement, il faut enlever l'oxyde de plomb à mesure qu'il se produit. On a reconnu qu'il était nécessaire, pour cela, de faire le grillage à une température assez élevée pour que l'oxyde de plomb entre en fusion. Comme le métal fondu forme une surface convexe, la litharge coule constamment dans la rainure vide qui existe entre le métal et la paroi du vase; et, si l'on entaille successivement cette paroi en un point, de façon à former une rigole que l'on abaisse petit à petit, on peut faire écouler la litharge à mesure qu'elle se produit, sans qu'il s'écoule de plomb métallique.

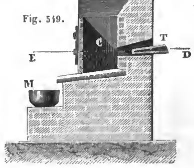


Fig. 549.

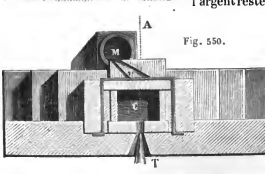
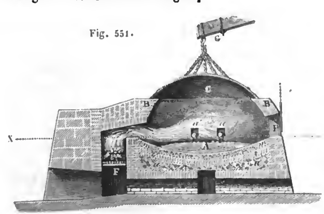


Fig. 550.

Les figures 551, 552 et 553 représentent un fourneau de coupelle, employé à Clausthal dans le Hartz. La figure 552 en donne une section horizontale, faite à la hauteur de la ligne XY de la figure 551. La figure 551 représente une section verticale, faite par le plan qui passe par la ligne ED de la figure 552. Enfin, la figure 553 montre une vue antérieure du fourneau. Le fourneau de coupelle est une espèce de fourneau à réverbère, composé d'un four circulaire A et d'un foyer latéral F. La sole, qui a la forme d'une calotte sphérique, est composée de briques *ii*, placées de champ sur une base *uu* de scories. On la revêt intérieurement d'une couche de marne *mm*, que l'on tasse avec soin, et qu'on renouvelle à chaque opération. Cette couche

compose la *coupelle* proprement dite. La voûte du four est formée par un couvercle en tôle rivée C, suspendu, au moyen de chaînes, à une grue GG′G″, qu'on peut ainsi enlever et replacer facilement. Ce couvercle est garni intérieurement d'argile.

Fig. 551.



Le four présente 5 ouvertures : celle par laquelle s'introduit la flamme du foyer; les deux ouvertures *a*, *a′*, dans lesquelles sont engagées les buses de deux soufflets qui lancent constamment de l'air à la surface du bain, et facilitent l'oxydation, en même temps qu'elles chassent la litharge de la surface; l'ouverture P qui sert à

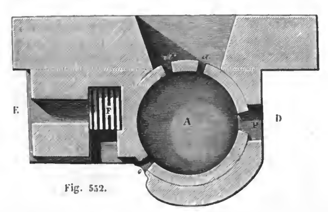
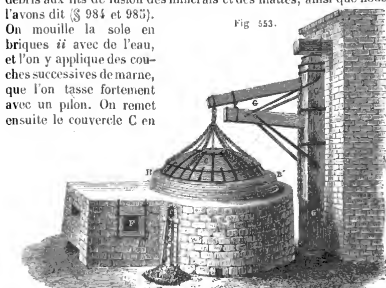


Fig. 552.

l'introduction des disques de plomb; enfin, l'ouverture *o* qui est le trou de coulée des litharges. Au commencement de l'opération cette dernière ouverture est bouchée par la coupelle, mais on entaille successivement celle-ci de façon à maintenir la rigole au niveau du

bain métallique. Les litharges qui s'écoulent de l'ouverture *o* s'accumulent en L sur le sol de l'usine, où elles se solidifient.

Pour commencer une coupellation, il faut d'abord disposer la coupelle. A cet effet, le couvercle étant enlevé, on brise l'ancienne coupelle, qui est fortement imprégnée de litharge, et l'on en ajoute les débris aux lits de fusion des minerais et des mattes, ainsi que nous l'avons dit (§ 984 et 985). On mouille la sole en briques *ii* avec de l'eau, et l'on y applique des couches successives de marne, que l'on tasse fortement avec un pilon. On remet ensuite le couvercle C en



place, et on lute exactement toutes les jointures avec de l'argile.

On charge dans le four 160 quintaux de plomb, et l'on commence à chauffer. Le plomb fond rapidement. On fait alors marcher lentement les soufflets. L'oxydation commence; la surface du bain se recouvre de poussières noirâtres d'oxyde de plomb, mêlé de matières étrangères. Ces poussières ne fondent pas, parce que la température n'est pas assez élevée : ce sont les *abzugs*. Plus tard viennent des matières plus agglomérées qu'on appelle *abstrichs*. L'ouvrier jette, de temps en temps, un peu de poussier de charbon sur le bain; et, à l'aide d'une bûche, placée en croix au haut d'un ringard en fer, il amène les abstrichs vers le trou des litharges, et les fait sortir du fourneau. Au bout de quelque temps, les litharges fondues commencent à se montrer. Les premières sont impures; ce sont les *litharges sauvages*, on les fait couler successivement, et on les met à part; viennent ensuite les litharges pures, appelées *litharges marchandes* et qu'on ne mêle pas avec les premières, quand on peut les vendre à l'état de litharge. On continue la coupellation tout en augmentant

successivement le vent pour accélérer l'oxydation jusqu'à ce que le plomb soit entièrement transformé en litharge, et que l'argent reste isolé sous la forme d'un disque. Les dernières portions de litharge ne s'écoulent pas du fourneau ; elles sont absorbées par la coupelle.

Le moment où l'oxydation du plomb s'arrête, et où, par conséquent, la coupellation est finie, se manifeste par un phénomène particulier, qu'on appelle l'*éclair*. Pendant toute la période d'oxydation, le bain métallique paraît plus brillant que les parois du four. Sa température est en effet plus élevée, puisque, non-seulement elle participe de celle de l'espace ambiant, mais encore elle profite de toute la chaleur qui se développe par la combinaison chimique du plomb avec l'oxygène. Mais, lorsque le plomb s'est complétement oxydé, la seconde source de chaleur s'évanouit, le petit disque d'argent métallique redescend rapidement à la température du four, et n'est plus aussi brillant qu'il l'était pendant la période d'oxydation. D'un autre côté, à l'instant où les dernières traces de plomb s'oxydent, il n'existe plus à la surface du bain métallique brillant qu'une pellicule de litharge fondue, laquelle s'amincit rapidement, en présentant la succession rapide des couleurs des bulles de savon, et finit par se déchirer comme un voile, en mettant à découvert la surface du métal. C'est à cette succession rapide de phénomènes optiques qu'on donne le nom d'*éclair*.

Aussitôt que l'éclair est apparu, l'ouvrier verse sur la sole, d'abord de l'eau chaude, puis de l'eau froide ; après quoi il enlève le gâteau d'argent solidifié. Cet argent, nommé *argent de coupelle*, n'est pas pur, il renferme environ $\frac{1}{16}$ de plomb. On lui fait subir un *raffinage*, que nous décrirons à l'occasion de l'argent.

La durée d'une coupellation est ordinairement de 30 heures, y compris le temps nécessaire à la confection de la coupelle.

La coupellation de 160 quintaux de plomb d'œuvre, provenant de la fonte des schlichs, donne à Clausthal :

56 marcs d'argent (le marc $= \frac{1}{2}$ livre) ;
118 quintaux de litharge ;
21 » de débris de coupelle ;
15 » d'abstrichs ;
6 » de litharges riches.

Les litharges riches sont les dernières litharges de la coupellation ; on ne les mêle pas avec les autres, parce qu'elles renferment une proportion notable d'argent.

160 quintaux de plomb d'œuvre, provenant de la fonte des mattes, donnent :

62 marcs d'argent;
112 quintaux de litharge;
21 » de débris de coupelle;
48 » d'abstrichs;
9 » de litharges riches.

Le combustible employé pour la coupellation est le bois.

Les litharges provenant de la coupellation sont transformées en plomb métallique; une petite quantité seulement est vendue à l'état de litharge. La transformation des litharges en plomb métallique est appelée *révivification des litharges.* Elle s'exécute par une fusion des litharges au contact du charbon dans un fourneau à manche, muni d'un creuset extérieur. Les scories provenant de cette fusion sont ajoutées à la fonte des minerais. Le plomb, moulé en lingots, est livré au commerce.

§ 988. On ne peut extraire avec avantage l'argent des plombs d'œuvre par coupellation directe, que lorsqu'ils renferment au moins $\frac{1}{5000}$ d'argent; mais on est parvenu dans ces derniers temps à traiter avec bénéfice des plombs beaucoup plus pauvres, en les soumettant d'abord à une opération, appelée *affinage par cristallisation.* Cette opération sépare le plomb, en plomb très-pauvre et en plomb assez riche pour être coupellé. Le principe sur lequel est fondé cet affinage est le suivant : si on laisse refroidir lentement une grande masse de plomb argentifère fondu, et qu'on brasse fréquemment la matière liquide avec une spatule de fer, il se forme bientôt une poudre cristalline, que l'on peut enlever avec une écumoire à mesure qu'elle se forme. Si l'on sépare ainsi successivement, une partie du métal à l'état de cristaux imparfaits, on reconnaît que le métal qui s'est solidifié est beaucoup plus pauvre en argent que celui qui est resté liquide. On peut donc, en répétant convenablement ces opérations, soit sur la masse qui a été enlevée à l'état solide, soit sur la partie qui a été décantée à l'état liquide, obtenir, d'un côté des plombs de plus en plus pauvres, et de l'autre des plombs de plus en plus riches en argent. On ne soumet à la coupellation que les plombs qui ont été amenés à une teneur convenable en argent; et l'on vend comme plomb marchand celui qui a été convenablement appauvri.

§ 989. Le plomb métallique est employé dans les arts, à l'état de feuilles plus ou moins épaisses pour former des couvertures de terrasses, des gouttières, des tuyaux de conduite pour les eaux, etc., etc. Pour fabriquer les feuilles de plomb, on commence par couler le métal, en plaques de dimensions convenables, sur une dalle de

marbre bien horizontale; on en limite la grandeur avec des règles de bois bien dressées; puis on les passe au laminoir.

Le laminoir se compose de deux cylindres en fonte, dont un seul, l'inférieur, est mû par la machine. Le cylindre supérieur est simplement entraîné par adhérence : on ménage, au moyen d'un contre-poids, la pression qu'il exerce sur la lame de plomb. Des vis de rappel, qui serrent les boîtes supérieures des deux tourillons, limitent l'élévation du cylindre, et règlent l'épaisseur de la feuille. Comme ces vis se meuvent d'une manière indépendante, on peut serrer davantage le côté où la lame s'étend le moins, de façon à obtenir un étirage uniforme. De chaque côté des cylindres, se trouvent des tables, munies de rails en fer qui reçoivent et dirigent les feuilles étirées. On étire successivement 5 à 6 feuilles; puis on les fait repasser en sens contraire entre les cylindres, après avoir changé le sens du mouvement au moyen d'un débrayage. On continue ainsi, jusqu'à ce que les feuilles de plomb aient acquis l'épaisseur désirée.

Fig. 554.

Les tuyaux de plomb sans soudure sont confectionnés par étirage sur un mandrin en fer entre des cylindres cannelés. On commence par les couler dans un moule en fonte *abcd* (fig. 554), dans l'axe duquel se trouve un mandrin en fer *ef*, du diamètre que l'on veut donner intérieurement au tuyau de plomb. On obtient ainsi un tuyau de plomb, à paroi épaisse et de $0^m,6$ à $0^m,7$ de hauteur. On engage ce tuyau sur un mandrin en fer, de même diamètre que le mandrin *ef* du moule, et l'on étire le tout entre deux cylindres, semblables à ceux qui servent à l'étirage du fer. On amincit ainsi les parois du tuyau, jusqu'à ce que celui-ci ait atteint la longueur demandée.

Fabrication du plomb de chasse.

§ 990. On emploie, pour fabriquer le plomb de chasse, du plomb auquel on allie de 0,3 à 0,8 pour 100 d'arsenic. L'addition de cette petite quantité d'arsenic donne au plomb la propriété de former des gouttelettes parfaitement sphériques. On se sert d'une écumoire en tôle, ayant la forme d'une calotte sphérique, et percée d'ouvertures de dimensions plus ou moins grandes, suivant la grosseur des grains que l'on veut fabriquer. On comprime d'abord dans cette écumoire les crasses de plomb qui se forment sur le plomb fondu, de manière à en revêtir complétement les parois intérieures. On y verse ensuite, avec une cuiller, le plomb fondu, par petites quantités; le

plomb filtre à travers les crasses, et tombe par les trous sous forme de gouttes. Ces gouttes doivent tomber d'une grande hauteur, afin qu'elles puissent se solidifier pendant leur chute; elles sont recueillies dans un réservoir d'eau. Cette opération se fait ordinairement dans de vieilles tours en ruine, ou dans des puits de mine. Il faut une hauteur de chute plus grande pour les gros grains que pour les petits. Les grains sont ensuite séparés en différentes grosseurs au moyen de cribles à trous ronds; on leur donne un lustre, en les faisant tourner dans des tonneaux avec un peu de plombagine.

BISMUTH.

Équivalent = 1330,0.

§ 991. Le bismuth * du commerce n'est jamais absolument pur ; mais, comme les métaux étrangers avec lesquels il est allié sont en général plus oxydables que lui, on parvient à le purifier en chauffant le métal pulvérisé avec $\frac{2}{10}$ de son poids de nitre, dans un creuset de terre. Il convient d'élever lentement la température jusqu'à la décomposition de l'azotate. Les métaux étrangers s'oxydent et se combinent avec la potasse ainsi qu'une partie du bismuth ; le reste du bismuth forme un culot au fond du creuset.

On l'obtient plus pur en fondant dans un creuset un mélange de sous-azotate de bismuth et de flux noir, mais il renferme alors ordinairement un peu de potassium.

Le bismuth est un métal d'un blanc gris, mais qui présente en même temps une nuance rougeâtre bien prononcée. On reconnaît facilement cette nuance lorsqu'on place un morceau de bismuth à côté d'un échantillon d'un métal blanc gris, tel que le zinc, l'antimoine, etc. Sa densité est 9,9. Il présente une cassure cristalline à larges lames miroitantes ; il a très-peu de malléabilité, et cristallise avec une grande facilité par voie de fusion. On l'obtient en beaux cristaux, en fondant dans un *têt*, ou capsule en terre, quelques kilogrammes de bismuth du commerce, purifié par une fusion au nitre et laissant refroidir très-lentement. A cet effet, on place la capsule sur un bain de sable chauffé, et on la recouvre d'une plaque de tôle sur laquelle on met quelques charbons allumés. Au bout de quelque temps, on perce avec un charbon rouge la croûte solide qui s'est formée à la surface, et l'on fait écouler le métal encore liquide. On détache avec précaution cette croûte, et l'on met en évidence une géode de cristaux très-beaux, ayant souvent plusieurs centimètres de diamètre. Ces cristaux sont des rhomboèdres de l'angle de 87°,40', ou plutôt des trémies pyramidales, semblables à celles du sel marin (§ 493). Ils présentent des couleurs irisées très-belles produites par les pellicules très-minces d'oxyde, qui se forment à la surface du métal au moment où il arrive encore chaud au contact de l'air. Ces pellicules donnent lieu aux jeux de couleur des lames minces, ou des bulles de savon.

Le bismuth fond à 264° ; un thermomètre, plongé dans du bismuth

* Le bismuth était connu des anciens, qui le confondaient souvent avec le plomb et l'étain. Stahl et Dufay montrèrent les premiers que c'est un métal particulier.

fondu, marque cette température pendant tout le temps de sa solidification. De même que l'eau, le bismuth se dilate au moment de sa solidification, il est donc plus léger solide que liquide. Le bismuth est volatil à une très-haute température; il est cependant difficile de le distiller.

Le bismuth ne s'altère pas à l'air sec; au contact de l'air humide, il se recouvre, à la longue, d une pellicule très-mince d'oxyde. Chauffé à l'air, il brûle avec une petite flamme bleuâtre, en répandant des fumées jaunes. Le bismuth ne décompose l'eau qu'à une très-haute température; il ne la décompose pas à froid, en présence des acides puissants. L'acide chlorhydrique concentré l'attaque difficilement; l'acide sulfurique ne l'attaque que lorsqu'il est concentré et chaud; de l'acide sulfureux se dégage. L'acide azotique attaque très-vivement le bismuth et le dissout complétement.

COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC L'OXYGÈNE.

§ 992. Le bismuth forme deux combinaisons avec l'oxygène :

1° L'oxyde Bi^2O^3;

2° L'oxyde Bi^2O^5, ou acide bismuthique.

On connaît en outre un oxyde intermédiaire BiO^2, mais il convient de le regarder comme une combinaison des deux précédents, et sa formule doit être écrite $Bi^2O^3.Bi^2O^5$.

Oxyde de bismuth, Bi^2O^3.

§ 993. L'oxyde de bismuth Bi^2O^3 s'obtient en grillant le métal à l'air, ou mieux, en décomposant le sous-azotate de bismuth par la chaleur. Il se présente sous forme d'une poudre jaune clair, fondant à la chaleur rouge et donnant, en se solidifiant, un verre jaune plus foncé. Ce verre perce facilement les creusets de terre. L'oxyde de bismuth est fixe; sa densité est 8,45.

On obtient cet oxyde hydraté, sous forme d'une poudre blanche, en décomposant le sous-azotate de bismuth par un alcali, ou par l'ammoniaque. Si l'on fait bouillir cet hydrate avec une dissolution de potasse, il perd son eau et se transforme en une poudre cristalline jaune, qui est de l'oxyde anhydre.

L'analyse chimique a donné, pour la composition de cet oxyde :

Bismuth....................	89,86
Oxygène....................	10,14
	100,00.

Quelques chimistes, regardant cet oxyde comme formé par 1 éq. de métal et 1 éq. d'oxygène, écrivent sa formule BiO, et adoptent

pour équivalent du métal le nombre 886,2, qui est donné par la proportion

$$10,14 : 89,86 :: 100 : x, \quad \text{d'où} \quad x = 886,2.$$

Mais cette hypothèse est contraire à toutes les analogies, et elle n'est soutenue par aucun exemple d'isomorphisme. Nous donnerons à l'oxyde de bismuth la formule Bi^2O^3, et l'équivalent du bismuth se déduira de la proportion

$$10,14 : 89,86 :: 300 : 2x, \quad \text{d'où} \quad x = 1330,0.$$

Acide bismuthique, Bi^2O^5.

§ 994. L'acide bismuthique, Bi^2O^5, se prépare en faisant passer un courant de chlore à travers une dissolution concentrée de potasse, dans laquelle on a mis en suspension de l'oxyde de bismuth très-divisé. On l'obtient également en chauffant longtemps au contact de l'air un mélange de potasse et d'oxyde de bismuth, ou mieux en calcinant un mélange d'oxyde de bismuth, de potasse caustique et de chlorate de potasse. L'acide bismuthique préparé par l'un ou l'autre de ces procédés est toujours mélangé d'une certaine quantité d'oxyde de bismuth; on peut l'en séparer en traitant la matière par de l'acide azotique affaibli, qui dissout l'oxyde de bismuth et qui n'exerce pas d'action à froid sur l'acide bismuthique. L'acide bismuthique est une poudre d'un rouge clair, qui perd facilement une partie de son oxygène à une température peu supérieure à 100°, et se transforme alors en oxyde intermédiaire BiO^2. Les acides concentrés le décomposent également, mais ils le ramènent à l'état d'oxyde Bi^2O^3, qui se combine avec l'acide.

L'acide bismuthique peut former des combinaisons avec l'oxyde de bismuth, et donner ainsi des oxydes salins; mais ces combinaisons n'ont pas encore été convenablement étudiées. On les obtient en chauffant à l'air un mélange d'oxyde de bismuth, Bi^2O^3, et de potasse caustique, ou en faisant passer un courant de chlore à travers une dissolution de potasse qui renferme de l'oxyde de bismuth en suspension. Lorsque ces réactions sont poussées jusqu'au bout, on obtient de l'acide bismuthique; mais, si on les arrête avant qu'elles soient terminées, on a des composés bruns, à proportions variables, qui sont des combinaisons de l'acide bismuthique, Bi^2O^5, avec l'oxyde de bismuth, Bi^2O^3.

Sels formés par l'oxyde de bismuth.

§ 995. L'oxyde de bismuth est une base faible, qui forme avec plusieurs acides des sels susceptibles de cristalliser. L'eau décom-

pose ces sels en sous-sels qui se précipitent, et en sels très-acides qui entrent en dissolution.

Azotate de bismuth.

§ 996. L'azotate de bismuth est le plus important des sels de ce métal ; on l'obtient en dissolvant le bismuth dans l'acide azotique. L'évaporation de la liqueur donne de gros cristaux incolores, déliquescents, qui ont pour formule $Bi^2O^3.3AzO^5 + 10HO$. L'azotate de bismuth se dissout, sans décomposition, dans une petite quantité d'eau, surtout lorsqu'on ajoute à celle-ci quelques gouttes d'acide azotique ; mais il se décompose si la quantité d'eau est plus grande. Il se forme un précipité blanc, qui est un sous-azotate de bismuth, auquel on donne le nom de *blanc de fard*. Ce corps est employé pour blanchir la peau, mais il a l'inconvénient de noircir par l'hydrogène sulfuré. Sa composition est variable suivant la quantité d'eau employée à la précipitation, suivant la température et le temps que dure le contact du sous-sel avec l'eau. L'eau bouillante finit par lui enlever tout son acide, et il ne reste plus que de l'oxyde hydraté.

Sulfate de bismuth.

§ 997. Si l'on chauffe du bismuth pulvérisé avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide sulfureux, et le métal se transforme en une poudre blanche, insoluble, de sulfate de bismuth $Bi^2O^3.3SO^3$. Ce sel, traité par l'eau, se décompose en un sel très-acide qui se dissout, et en un sulfate tribasique $Bi^2O^3.SO^3 + HO$ qui reste.

Carbonate de bismuth.

§ 998. Si l'on verse du carbonate de soude dans une dissolution acide d'azotate de bismuth, on obtient un précipité blanc, qui est un sous-carbonate $Bi^2O^3.CO^2$. Ce composé se détruit facilement par la chaleur, et laisse un résidu d'oxyde.

COMBINAISON DU BISMUTH AVEC LE SOUFRE.

§ 999. Le bismuth se combine directement avec le soufre sous l'influence de la chaleur. Il suffit, pour opérer la combinaison, de chauffer les deux corps mélangés en poudre fine, mais il reste toujours une certaine quantité de bismuth métallique, mêlé ou dissous dans le sulfure. Pour obtenir le sulfure pur, il faut réduire en poudre

fine le produit d'une première fusion, mélanger cette poudre avec une nouvelle quantité de soufre, et fondre une seconde fois le mélange dans un creuset. Le sulfure se présente alors sous forme d'un culot gris, doué de l'éclat métallique, et présentant dans sa cassure une texture fibreuse. Ce sulfure a pour formule Bi^2S^3. On l'a trouvé cristallisé, dans la nature, et il paraît isomorphe avec le sulfure d'antimoine, auquel nous donnons la même formule.

On obtient le sulfure de bismuth par voie humide, sous forme d'une poudre noire, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la dissolution d'un sel de bismuth.

COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC LE CHLORE.

§ 1000. Le bismuth se combine directement au chlore avec dégagement de chaleur, et même de lumière, quand le métal est très-divisé. Si l'on chauffe le bismuth dans une cornue tubulée, traversée par un courant de chlore, le chlorure de bismuth distille, et se condense sous forme d'une substance blanche, facilement fusible. On obtient le même corps en distillant dans une petite cornue un mélange de 1 partie de bismuth métallique et de 2 parties de bichlorure de mercure. Le chlorure de bismuth attire promptement l'humidité de l'air, et se change en un chlorure hydraté qui cristallise. On obtient le même chlorure hydraté en dissolvant le bismuth métallique dans l'eau régale, et évaporant la liqueur. Le chlorure de bismuth Bi^2Cl^3, se dissout, sans altération, dans de l'eau chargée d'acide chlorhydrique; mais il se décompose par l'eau pure : une portion du chlorure se dissout à la faveur de l'acide chlorhydrique devenu libre, et il reste un précipité blanc d'oxychlorure de bismuth, $Bi^2Cl^3+2(Bi^2O^3+3HO)$.

Si l'on verse une dissolution acide d'azotate de bismuth dans une dissolution de sel marin, il se forme un précipité blanc, en paillettes cristallines très-fines, qui est l'oxychlorure de bismuth ayant pour formule $Bi^2Cl^3+2(Bi^2O^3+3HO)$. Cette substance est employée comme blanc de fard; on lui donne le nom de *blanc de perle*.

ALLIAGES DE BISMUTH.

§ 1000 *bis*. En alliant le bismuth avec le plomb et l'étain, on obtient des alliages très-fusibles dont on se sert pour prendre des empreintes, faire des clichés. L'alliage formé de 1 partie de plomb, 1 partie d'étain et 2 de bismuth fond à 93°,75 ; celui qui renferme 5 de plomb, 3 d'étain et 8 de bismuth fond vers 98°. En diminuant la

proportion de bismuth, on produit des alliages dont le point de fusion varie entre 100 et 200°; on s'en est servi pour fabriquer des plaques ou rondelles fusibles à des degrés de chaleur déterminés, et avec lesquelles on fermait une ouverture ménagée sur les chaudières des machines à vapeur à haute pression. La composition de ces plaques était telle, qu'elles fondaient un peu au-dessus de la température correspondant au maximum de tension que la vapeur ne devait pas dépasser. Lorsque, par suite des mauvaises conditions des soupapes de sûreté ou de leur surcharge, la force élastique de la vapeur dépassait ce maximum, les rondelles fondaient et donnaient issue à la vapeur. Mais on ne tarda pas à reconnaître que ce moyen de sûreté était illusoire; l'alliage maintenu pendant longtemps à une température voisine de son point de fusion, éprouvait une espèce de liquation; il s'en séparait un alliage plus fusible, et celui qui restait était beaucoup moins fusible que l'alliage primitif. Cet inconvénient a fait renoncer à l'emploi des rondelles fusibles.

Caractères distinctifs des combinaisons solubles du bismuth.

§ 1001. Nous avons vu que tous les composés du bismuth, solubles dans une très-petite quantité d'eau, se décomposaient quand on les traitait par une quantité d'eau plus grande, et donnaient des précipités blancs de sous-sels; un des caractères distinctifs des dissolutions de bismuth est donc de se troubler quand on les étend de beaucoup d'eau.

Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins donnent des précipités blancs, insolubles dans un excès du réactif alcalin.

L'hydrogène sulfuré et les hydrosulfates précipitent les dissolutions de bismuth en noir; le précipité ne se redissout pas dans un excès d'hydrosulfate.

Le fer, le zinc, le cuivre précipitent le bismuth sous forme d'une poudre noire qui fond facilement sur un charbon, dans la flamme réduisante du chalumeau, en un globule métallique, très-cassant après le refroidissement, et donnant une poussière d'une nuance rosée caractéristique.

Dosage du bismuth; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 1002. Dans l'analyse chimique des matières qui renferment du bismuth, on dissout toujours la substance dans l'acide azotique, et l'on précipite la liqueur bouillante par un excès de carbonate d'ammoniaque; le précipité est lavé sur le filtre, puis calciné dans une



petite capsule de porcelaine, où il reste à l'état d'oxyde Bi^2O^3. On ne doit pas faire cette calcination dans un creuset de platine parce que ce métal est facilement attaqué par l'oxyde de bismuth, surtout lorsqu'il peut se former un peu de bismuth métallique par une action réduisante. Le filtre doit être grillé à part; on arrose ses cendres avec quelques gouttes d'acide azotique, et l'on calcine de nouveau pour décomposer l'azotate de bismuth qui s'est formé.

On est souvent obligé de précipiter le bismuth à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré; c'est ce qui arrive quand ce métal se trouve dans une liqueur avec d'autres métaux, précipités par les alcalis ou les carbonates alcalins, mais qui ne le sont pas par l'hydrogène sulfuré. On le précipite également à l'état de sulfure lorsque la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique, parce que le précipité formé par les carbonates alcalins renfermerait dans ce cas du chlorure de bismuth, difficile à décomposer par un excès du carbonate alcalin. On recueille alors le sulfure sur un filtre, on le dissout dans l'acide azotique, et l'on précipite la dissolution par un excès de carbonate d'ammoniaque.

Enfin, on précipite quelquefois le bismuth, à l'état métallique, par une lame de fer ou de zinc; on recueille la poussière métallique sur un filtre que l'on grille dans une capsule de porcelaine. On ajoute quelques gouttes d'acide azotique, on calcine de nouveau, et l'on dose le bismuth à l'état d'oxyde.

Le bismuth se sépare facilement, par l'hydrogène sulfuré que l'on fait passer à travers une liqueur acide, de tous les métaux que nous avons étudiés jusqu'ici, à l'exception toutefois du cadmium, de l'étain et du plomb. On le sépare de l'étain en traitant les sulfures, récemment précipités, par une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout seulement le sulfure d'étain. Pour séparer le bismuth du plomb, on dissout les deux métaux dans l'acide azotique, et l'on évapore avec un excès d'acide sulfurique jusqu'au moment où des vapeurs de ce dernier acide commencent à se dégager. On reprend alors par l'eau, qui dissout seulement le sulfate de bismuth à la faveur de l'excès d'acide. Ce procédé ne donne pas une séparation très-rigoureuse. On ne connaît encore aucun moyen de séparer le bismuth du cadmium.

MÉTALLURGIE DU BISMUTH.

§ 1003. Le bismuth n'a été rencontré jusqu'ici que dans un petit nombre d'espèces minérales. Le seul minéral assez abondant et assez riche pour servir de minerai est le bismuth natif; il forme des filets métalliques dans des roches quartzeuses qui se trouvent dans

les filons des terrains anciens. C'est la Saxe qui produit la totalité du bismuth employé dans les arts. Le procédé d'extraction est très-simple, car il consiste à chauffer le minerai dans des vases clos; le bismuth fond, se sépare de la gangue, et vient se rendre à la partie inférieure du vase. La fusion s'exécute dans des tuyaux en tôle, ou en fonte de fer *bd* (fig. 555), disposés dans un four, suivant une direction inclinée. On introduit le minerai par l'ouverture *d*, puis on la bouche. L'autre extrémité *b* est fermée par une plaque, qui est percée d'une ouverture *o*, par laquelle le métal s'écoule à l'extérieur. Il est reçu dans des capsules en terre *a*, qui sont chauffées par quelques charbons placés au-dessous dans l'espace K, afin que le métal reste liquide. On le puise au moyen de cuillers, et on le coule dans des moules.

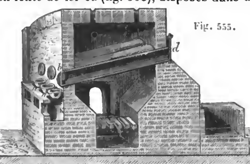


Fig. 555.

Le métal ainsi obtenu renferme toujours quelques sulfures et arséniures métalliques, et des métaux étrangers; on le purifie en le fondant avec $\frac{1}{10}$ de son poids de nitre.

ANTIMOINE.

Équivalent = 860,5.

§ 1004. L'antimoine * du commerce est rarement pur; le plus souvent il renferme de petites quantités de fer, de plomb, d'arsenic et de soufre. On le purifie, dans les laboratoires, en le mélangeant intimement avec $\frac{1}{10}$ de son poids de nitre, et fondant le mélange dans un creuset de terre. L'antimoine se présente alors sous la forme d'un culot métallique, à très-petites lamelles cristallines. La finesse du grain de l'antimoine est un indice de sa pureté.

L'antimoine est un métal d'un blanc d'argent, légèrement bleuâtre, très-brillant. Sa densité est 6,8 environ. Il fond vers 450°. A la chaleur blanche, il donne des vapeurs sensibles. On peut le distiller à cette température dans un courant de gaz hydrogène; mais la distillation est très-lente, car sa vapeur n'a encore qu'une faible tension. L'antimoine cristallise facilement par voie de fusion. Il présente dans sa cassure des faces de clivage très-brillantes, et souvent d'une grande étendue; la disposition de ces clivages conduit au rhomboèdre de l'angle de 87°,40' comme celui du bismuth. La tendance de l'antimoine à la cristallisation se manifeste d'une manière évidente sur les pains d'antimoine que l'on trouve dans le commerce. Leur surface supérieure présente souvent une belle étoile dont les rayons ressemblent à des feuilles de fougère. C'est un métal très-cassant; on le réduit facilement en poudre fine dans un mortier.

L'antimoine ne s'altère pas sensiblement à l'air, à la température ordinaire; mais il s'oxyde promptement quand on le maintient fondu au contact de l'air. Chauffé à une haute température, il brûle avec une flamme blanche, en répandant des fumées abondantes. Si l'on projette, d'une certaine hauteur sur le sol, de l'antimoine fondu et chauffé au rouge, on observe un phénomène de combustion très-brillant, accompagné de fumées blanches épaisses.

L'antimoine en poudre fine se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, avec dégagement de gaz hydrogène. Mais il ne décompose pas l'eau en présence de l'acide sulfurique. Il n'est oxydé par l'acide sulfurique, que lorsque cet acide est concentré et chaud; il y a alors production d'acide sulfureux. L'acide azotique l'attaque facilement, même lorsqu'il est étendu; le métal se change en un précipité blanc insoluble. L'eau régale dissout très-

* Les minerais d'antimoine étaient connus des anciens, mais c'est Basile Valentin qui fit le premier mention de l'antimoine métallique.

bien l'antimoine, et le change en un chlorure qui se dissout sans altération dans un excès d'acide chlorhydrique.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 1005. On connaît deux combinaisons bien définies de l'antimoine avec l'oxygène. Les quantités d'oxygène que renferment ces oxydes sont entre elles comme 3 est à 5. La combinaison la plus oxygénée, à laquelle on donne la formule Sb^2O^5, joue le rôle d'acide; on l'appelle *acide antimonique*. L'oxyde le moins oxygéné, qui a pour formule Sb^2O^3, se comporte comme une base faible. Nous lui donnerons le nom de *sesquioxyde d'antimoine*, ou simplement d'*oxyde d'antimoine*.

Quelques chimistes admettent l'existence d'un troisième oxyde SbO^2, qu'ils appellent *acide antimonieux ;* mais il est plus convenable de considérer ce composé comme un antimoniate d'oxyde d'antimoine, $Sb^2O^3.Sb^2O^5$.

Oxyde d'antimoine, Sb^2O^3.

§ 1006. L'oxyde d'antimoine se forme quand on chauffe l'antimoine dans un creuset imparfaitement fermé; il se dépose sur les parois du creuset, à une petite distance au-dessus du métal fondu, des petits cristaux prismatiques allongés et très-brillants, auxquels on a donné le nom de *fleurs argentines d'antimoine*. Mais il est difficile d'éviter que l'oxyde, ainsi préparé, ne renferme de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine. Le meilleur procédé pour obtenir cet oxyde à l'état de pureté, consiste à verser, par petites quantités à la fois, une dissolution de chlorure d'antimoine, Sb^2Cl^3, dans une dissolution bouillante de carbonate de soude. L'oxyde d'antimoine se sépare alors sous forme de petits cristaux.

L'oxyde d'antimoine est d'un blanc grisâtre; il fond à la chaleur rouge et se sublime à une température plus élevée. Il absorbe facilement l'oxygène, quand on le chauffe au contact de l'air, et se transforme en antimoniate d'oxyde d'antimoine. Il est indécomposable par la chaleur seule, mais il est facilement réduit par l'hydrogène ou par le charbon.

L'oxyde d'antimoine, précipité à froid de la dissolution du chlorure par le carbonate de soude, est hydraté; sa formule est $Sb^2O^3 + HO$. Il se dissout facilement dans les liqueurs alcalines, et forme de véritables sels dans lesquels il joue le rôle d'acide.

L'oxyde d'antimoine renferme :

Antimoine............	84,32
Oxygène.............	15,68
	100,00.

Nous écrivons sa formule Sb^2O^3; par suite, pour obtenir l'équivalent de l'antimoine, il faut poser la proportion

$$15,68 : 84,32 :: 300 : 2x, \quad \text{d'où} \quad x = 806,5.$$

Acide antimonique, Sb^2O^5.

§ 1007. L'acide antimonique s'obtient en attaquant l'antimoine par l'acide azotique, ou mieux, par l'eau régale dans laquelle on maintient un excès d'acide azotique. Il se forme une poudre blanche insoluble, qui est de l'acide antimonique hydraté, mais qui perd son eau à une température peu élevée, et se change en acide antimonique anhydre. On obtient également de l'acide antimonique hydraté en décomposant par l'eau le perchlorure d'antimoine Sb^2Cl^5. Mais les hydrates obtenus par ces deux procédés sont loin d'être identiques. Ils jouissent de capacités de saturation différente pour les bases, et présentent sous ce rapport un phénomène analogue à celui que nous avons constaté sur les acides stanniques, et que nous avons analysés (§ 479 et suivants) en parlant de l'acide phosphorique, qui le présente aussi. Le produit que l'on obtient en attaquant l'antimoine par l'acide azotique, et auquel on a conservé le nom d'*acide antimonique*, ne sature que 1 équivalent de base, et produit des sels neutres qui ont pour formule $RO.Sb^2O^5$. Le précipité que l'on obtient en décomposant le perchlorure d'antimoine par l'eau, sature 2 éq. de base : ses sels neutres ont pour formule $2RO.Sb^2O^5$; on lui a donné le nom d'acide *méta-antimonique*.

L'acide antimonique anhydre est une poudre d'un blanc jaunâtre, qui se décompose à la chaleur rouge, et donne de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine $Sb^2O^3.Sb^2O^5$.

On prépare l'*antimoniate neutre de potasse*, en chauffant dans un creuset de terre 1 partie d'antimoine métallique et 4 parties d'azotate de potasse. On pulvérise la masse et on la traite par un peu d'eau tiède, qui dissout la potasse en excès et l'azotite de potasse non décomposé. On fait bouillir ensuite, pendant plusieurs heures, le résidu avec de l'eau; l'antimoniate de potasse anhydre, qui est insoluble, se transforme en antimoniate hydraté soluble. Il reste un résidu insoluble, qui est du *bi-antimoniate de potasse*, $KO.2Sb^2O^5$.

La liqueur, évaporée, laisse une masse gommeuse qui ne présente aucune apparence de cristallisation et qui, desséchée à l'air sec, a pour formule $KO.Sb^2O^5 + 5HO$. L'antimoniate neutre de petasse, $KO.Sb^2O^5 + 5HO$, se transforme en une poudre cristalline de bi-antimoniate de potasse, $KO.2Sb^2O^5$, quand on fait passer un courant d'acide carbonique à travers sa dissolution

Si l'on chauffe, dans un creuset d'argent, de l'acide antimonique ou de l'antimoniate neutre de potasse, avec un grand excès de potasse, on obtient une masse fondue qui se dissout complétement dans une petite quantité d'eau froide. La dissolution, par l'évaporation dans le vide, laisse déposer de petits cristaux de *méta-antimoniate de potasse*, $2KO.Sb^2O^5$. Ce sel se dissout, sans décomposition apparente, dans une petite quantité d'eau froide à laquelle on a ajouté une certaine quantité de potasse caustique ; mais il se décompose par l'eau pure en potasse et en *méta-antimoniate de potasse acide*, $KO.Sb^2O^5 + 7HO$. Le méta-antimoniate acide de potasse est peu soluble dans l'eau froide. L'eau à 40 ou 50° en dissout davantage ; mais un contact prolongé avec l'eau froide le transforme en antimoniate neutre de potasse. La transformation a lieu en quelques instants, si l'on porte la liqueur à l'ébullition. La dissolution du méta-antimoniate acide de potasse jouit de la propriété de précipiter les sels de soude, et de donner un méta-antimoniate acide de soude, presque insoluble dans l'eau. C'est le seul réactif, connu jusqu'ici, qui précipite la soude de ses dissolutions. Mais il est nécessaire d'employer du méta-antimoniate acide de potasse récemment préparé; car, à la longue, ce sel se change en antimoniate ordinaire de potasse qui ne précipite pas les sels de soude.

Antimoniate d'oxyde d'antimoine, $Sb^2O^3.Sb^2O^5$.

§ 1008. Lorsqu'on chauffe l'acide antimonique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène, il reste une poudre blanche qui a pour composition SbO^2, mais dont la formule doit être écrite $Sb^2O^3.Sb^2O^5$. Ce produit, appelé quelquefois *acide antimonieux*, se forme également quand on grille l'antimoine au contact de l'air libre. Il est infusible ; une dissolution d'acide tartrique ou de bitartrate de potasse lui enlève de l'oxyde d'antimoine, et laisse de l'acide antimonique. Une dissolution de potasse caustique dissout, au contraire, de l'acide antimonique, et laisse l'oxyde d'antimoine. Ces réactions rendent très-probable l'existence dans ce corps de l'oxyde d'antimoine et de l'acide antimonique.

Sels formés par l'oxyde d'antimoine.

§ 1009. L'oxyde d'antimoine, Sb^2O^3, est une base faible ; il forme cependant avec les acides plusieurs sels définis.

On obtient un azotate d'antimoine en traitant l'oxyde d'antimoine à froid par de l'acide azotique fumant. La matière se transforme en paillettes cristallines qui ont pour formule $2Sb^2O^3.AzO^5$. Ce sel est décomposé par l'eau et se transforme en oxyde d'antimoine hydraté.

On connaît plusieurs combinaisons de l'oxyde d'antimoine avec l'acide sulfurique. Ces combinaisons présentent les compositions suivantes :

$$Sb^2O^3.4SO^3 + HO$$
$$Sb^2O^3.2SO^3$$
$$Sb^2O^3.\ SO^3$$
$$2Sb^2O^3.\ SO^3.$$

On ne trouve pas parmi ces sels la combinaison $Sb^2O^3.3SO^3$, qui devrait être regardée comme le sulfate neutre d'oxyde d'antimoine, d'après la formule Sb^2O^3 que nous avons adoptée pour représenter l'oxyde d'antimoine.

L'oxychlorure d'antimoine, $Sb^2Cl^3.2Sb^2O^3 + HO$, dont nous indiquerons plus tard la préparation, se transforme en sulfate $Sb^2O^3.4SO^3 + HO$, quand on le traite par l'acide sulfurique concentré. Le sulfate $Sb^2O^3.2SO^3$ s'obtient en traitant l'oxyde d'antimoine par l'acide sulfurique de Nordhausen. Enfin, le sulfate $Sb^2O^3.4SO^3 + HO$, traité par l'eau chaude, se décompose et laisse un résidu qui a pour formule $2Sb^2O^3.SO^3$.

COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 1010. L'antimoine forme avec l'hydrogène une combinaison gazeuse qui présente probablement une composition semblable à celle du gaz hydrogène arsénié et du gaz hydrogène phosphoré; mais, jusqu'à présent, elle n'a pas été obtenue à l'état de pureté. Si l'on verse une dissolution de sesquichlorure d'antimoine dans un flacon qui dégage de l'hydrogène par la réaction de l'acide sulfurique étendu sur le zinc, le gaz hydrogène renferme toujours une certaine quantité de gaz hydrogène antimonié, que l'on reconnaît facilement en allumant le gaz. Il brûle alors avec une flamme jaunâtre qui dégage des fumées blanches et qui, projetée sur une soucoupe de porcelaine froide, donne des taches miroitantes d'anti-

moine métallique. Si l'on fait passer ce gaz à travers un tube chauffé, il se forme sur les parois du tube, en avant de la partie chauffée, un anneau miroitant d'antimoine métallique.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE SOUFRE.

§ 1011. On connaît deux combinaisons de l'antimoine avec le soufre. La première, à laquelle nous donnerons le nom de *sulfure d'antimoine*, a pour formule Sb^2S^3, et correspond à l'oxyde Sb^2O^3. La seconde correspond à l'acide antimonique ; elle a pour formule Sb^2O^5, nous lui donnerons le nom d'*acide sulfoantimonique*.

Le sulfure d'antimoine se trouve dans la nature, il forme des filons dans les terrains anciens ; c'est le minerai principal de l'antimoine. Il se trouve toujours cristallisé, mais les cristaux prismatiques sont tellement enchevêtrés les uns dans les autres, qu'il est souvent difficile de reconnaître leur forme. On le rencontre aussi quelquefois en cristaux isolés, qui sont des prismes appartenant au quatrième système cristallin. Le sulfure d'antimoine est d'un gris foncé, doué d'un éclat métallique très-prononcé. Il fond au-dessous du rouge, et cristallise facilement par refroidissement à la chaleur blanche. Il donne des vapeurs abondantes, et l'on peut le distiller dans un courant de gaz azote. Sa densité est 4,62. On peut préparer ce sulfure par la combinaison directe de l'antimoine avec le soufre ; mais il est alors nécessaire de fondre plusieurs fois la matière avec du soufre. On obtient ainsi un sulfure plus pur que le sulfure d'antimoine naturel, qui renferme toujours une petite quantité d'autres sulfures métalliques.

Le sulfure d'antimoine se grille facilement au contact de l'air ; pendant ce grillage il ne se forme pas de sulfate, mais seulement de l'oxyde d'antimoine qui se combine avec le sulfure non décomposé, surtout si la température est élevée. Il se forme ainsi des oxysulfures qui fondent et donnent, après le refroidissement, des matières vitreuses brunes, appelées dans le commerce *verre d'antimoine*, *foie d'antimoine* ou *crocus*, suivant les proportions des deux matières qui les constituent. Le verre d'antimoine renferme environ 8 parties d'oxyde et 1 de sulfure. Il est transparent et d'un jaune rougeâtre. Le crocus contient 8 parties d'oxyde et 2 de sulfure ; il est opaque et d'un jaune rouge. Le foie d'antimoine est d'un brun foncé et opaque : il renferme à peu près 4 parties de sulfure pour 8 parties d'oxyde.

L'hydrogène décompose le sulfure d'antimoine à la chaleur rouge. il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et l'antimoine reste à l'état métallique ; mais il est difficile d'éviter qu'une petite quantité d'anti-

moine ne se dégage à l'état de gaz hydrogène antimonié. Le charbon décompose également le sulfure d'antimoine à une haute température; du sulfure de carbone se dégage, et l'antimoine reste à l'état métallique. Il est difficile cependant d'obtenir par ce moyen de l'antimoine entièrement privé de soufre.

Le fer, le zinc, le cuivre décomposent le sulfure d'antimoine à la chaleur rouge; mais l'antimoine métallique obtenu retient toujours une certaine quantité de ces métaux. L'acide chlorhydrique concentré dissout facilement le sulfure d'antimoine avec dégagement d'hydrogène sulfuré : on utilise souvent cette réaction, dans les laboratoires, pour préparer l'acide sulfhydrique (§ 149). L'acide sulfurique concentré et bouillant attaque aussi le sulfure d'antimoine avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide azotique le transforme en antimoniate d'oxyde d'antimoine insoluble et en acide sulfurique.

Les alcalis et les carbonates alcalins décomposent le sulfure d'antimoine par voie sèche et par voie humide; il se forme du sulfure d'antimoine et une combinaison d'oxyde d'antimoine avec la potasse. Lorsque le sulfure d'antimoine est en excès, il se forme en outre une combinaison de sulfure d'antimoine avec le monosulfure de potassium; dans cette combinaison le sulfure d'antimoine joue le rôle d'acide. Si l'on fait la décomposition dans un creuset brasqué, une portion de l'antimoine se sépare à l'état métallique.

Le sulfure d'antimoine, Sb^2S^3, peut être préparé par voie humide, en faisant passer un courant de gaz acide sulfhydrique à travers une dissolution de chlorure d'antimoine, Sb^2Cl^3, dans de l'eau chargée d'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité orangé, qui est du *sulfure hydraté*. Ce sulfure se dissout facilement dans les sulfures alcalins, il joue alors le rôle d'un acide. Les acides précipitent de nouveau le sulfure hydraté des dissolutions de sulfosels. Le sulfure d'antimoine hydraté perd facilement son eau par la chaleur, et se change en sulfure gris anhydre.

On emploie, en médecine, le sulfure hydraté, mêlé ou combiné avec de l'oxyde d'antimoine, et souvent avec de l'acide sulfoantimonique, Sb^2S^5; on lui donne alors les noms de *kermès*, de *soufre doré*, etc., etc.

Le kermès se prépare, soit par voie sèche, soit par voie humide.

Pour le préparer par voie sèche on fait fondre dans un creuset de terre un mélange de 5 parties de sulfure d'antimoine naturel, et de 3 parties de carbonate de soude desséché; on pulvérise la matière fondue, et on la fait bouillir avec une grande quantité d'eau. On filtre rapidement la liqueur chaude, en prenant des précautions pour qu'elle ne se refroidisse pas dans le filtre. La liqueur, qui est presque incolore, ou à peine colorée en jaune, laisse déposer, par le refroi-

dissement, un abondant précipité floconneux brun qui est le kermès. Ce précipité doit être lavé promptement, desséché à une basse température, et conservé dans des flacons bien bouchés.

On prépare le kermès par voie humide en faisant bouillir 1 partie de sulfure d'antimoine naturel, pulvérisé très-fin, avec 20 ou 25 parties de carbonate de soude desséché, et 250 parties d'eau. La liqueur, sensiblement incolore, laisse en refroidissant déposer le kermès.

Si l'on verse de l'acide chlorhydrique dans les eaux mères refroidies qui ont laissé déposer le kermès, on obtient un précipité d'une couleur plus rouge que le kermès, et auquel on a donné le nom de *soufre doré*. Cette dernière substance est un mélange de sulfure d'antimoine, Sb^2S^3, d'acide sulfoantimonique, Sb^2S^5, et d'oxyde d'antimoine, Sb^2O^3.

Il est facile de se convaincre, en effet, que l'oxyde d'antimoine est à l'état de simple mélange dans le kermès et dans le soufre doré. En examinant ces deux composés au microscope, l'oxyde d'antimoine apparaît sous forme de points blancs disséminés dans la masse.

Le kermès renferme en outre une petite quantité de sulfure de potassium, en combinaison avec de l'oxyde d'antimoine ou avec une partie du sulfure d'antimoine.

On obtient l'*acide sulfoantimonique*, Sb^2S^5, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une dissolution de perchlorure d'antimoine, Sb^2Cl^5, dans l'acide chlorhydrique étendu. Il se forme un précipité jaune, qui se dissout facilement dans les sulfures alcalins, avec lesquels il forme des sulfosels qui cristallisent souvent très-bien. On prépare quelquefois, pour les usages de la médecine, un *sulfoantimoniate de sulfure de sodium*, en mêlant intimement ensemble 18 parties de sulfure d'antimoine pulvérisé très-fin, 12 parties de carbonate de soude desséché, 13 parties de chaux, et 3 ½ de soufre. Le mélange, trituré pendant longtemps, est introduit dans un flacon que l'on remplit ensuite entièrement d'eau. On laisse digérer pendant plusieurs jours, en ayant soin d'agiter fréquemment le flacon. La liqueur, évaporée d'abord à feu nu, puis sous le récipient de la machine pneumatique, donne de gros cristaux, d'un jaune pâle, qui ont pour formule $3NaS.Sb^2S^5 + 18HO$.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE CHLORE.

§ 1012. L'antimoine forme avec le chlore deux combinaisons, Sb^2Cl^3 et Sb^2Cl^5, qui correspondent à l'oxyde d'antimoine, Sb^2O^3, et à l'acide antimonique, Sb^2O^5.

On obtient le chlorure d'antimoine, Sb^2Cl^3, en faisant passer len-

tement du chlore à travers un tube qui renferme de l'antimoine en d'excès. Si le chlore arrivait en trop grande quantité, il se formerait du perchlorure, Sb^2Cl^5. On obtient également le sesquichlorure d'antimoine en distillant dans une cornue de verre un mélange intime de 1 partie d'antimoine, et de 2 parties de bichlorure de mercure. Mais le procédé le plus économique pour préparer ce corps consiste à dissoudre le sulfure d'antimoine naturel dans l'acide chlorhydrique, et à évaporer la liqueur avec un excès d'acide. Dans les laboratoires, on utilise pour cela les résidus de la préparation de l'hydrogène sulfuré.

Le chlorure d'antimoine, Sb^2Cl^3, forme une matière blanche, facilement fusible; sa consistance butyreuse, à la température ordinaire, lui a fait donner autrefois le nom de *beurre d'antimoine;* il se volatilise facilement au-dessous du rouge sombre.

Le chlorure d'antimoine est déliquescent à l'air humide. Il se dissout sans altération dans une petite quantité d'eau ; si l'on veut le dissoudre dans des quantités d'eau plus grandes, on y ajoute de l'acide chlorhydrique; si cette eau restait pure, il y aurait décomposition et il se formerait un précipité blanc, insoluble, auquel les anciens chimistes ont donné le nom de *poudre d'Algaroth ;* c'est un oxychlorure d'antimoine, $Sb^2Cl^3.2Sb^2O^3+HO$. Si l'on traite par de l'eau chaude le chlorure d'antimoine dissous dans l'acide chlorhydrique, la liqueur claire laisse déposer, en refroidissant, des cristaux d'un autre oxychlorure qui a pour formule $Sb^2Cl^3\ 5Sb^2O^3$. Les lavages prolongés décomposent les oxychlorures d'antimoine, et laissent de l'oxyde d'antimoine pur. Le meilleur moyen d'empêcher la dissolution de chlorure d'antimoine de se troubler par l'eau consiste à y ajouter une certaine quantité d'acide tartrique.

Le chlorure d'antimoine anhydre se combine avec le gaz ammoniac sec, et donne un composé qui a pour formule $AzH^3.Sb^2Cl^3$. Avec les chlorures alcalins et avec le chlorhydrate d'ammoniaque il forme des chlorures doubles cristallisables.

On emploie le chlorure d'antimoine en chirurgie pour cautériser les plaies. Les armuriers s'en servent pour bronzer les canons de fusil, ils recouvrent ainsi le fer d'une pellicule très-mince d'antimoine métallique qui le préserve de la rouille.

On prépare le *perchlorure* ou *chloride d'antimoine*, Sb^2Cl^5, en chauffant de l'antimoine dans un courant de chlore sec; on emploie le même appareil que pour la préparation du perchlorure d'étain. Le liquide recueilli dans le récipient renferme toujours du chlorure Sb^2Cl^3 en dissolution. Il faut le saturer complétement de chlore, puis le distiller dans une petite cornue. Les premières parties qui passent à la distillation, renferment beaucoup de chlore dissous et sont for-

tement colorées en jaune. Le liquide qui passe ensuite est presque incolore; on le recueille à part. Le perchlorure d'antimoine paraît cependant se décomposer à la température de son ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère, car il dégage toujours du chlore, quand on cherche à le distiller.

Caractères distinctifs des composés solubles de l'antimoine.

§ 1013. Les caractères que nous allons indiquer pour reconnaître l'antimoine en dissolution, se rapportent au sesquichlorure d'antimoine et à l'*émétique*, qui est un tartrate double d'antimoine et de potasse. Ces caractères suffisent pour distinguer l'antimoine dans tous les cas, parce qu'il est toujours facile de transformer les autres composés de l'antimoine en ces deux produits.

Les dissolutions d'antimoine donnent des précipités blancs avec la potasse et la soude; ces précipités se redissolvent facilement dans un excès d'alcali. L'ammoniaque donne un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Les carbonates alcalins donnent un précipité blanc d'oxyde hydraté qui ne se dissout pas dans un excès de carbonate. Il se dégage en même temps de l'acide carbonique.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité orangé caractéristique. Le sulfhydrate d'ammoniaque donne le même précipité, mais celui-ci se dissout dans un excès de sulfhydrate.

Une lame de fer ou de zinc précipite l'antimoine sous forme d'une poudre noire; on peut fondre cette poudre au chalumeau sur un charbon, et obtenir l'antimoine avec les propriétés physiques caractéristiques qui le distinguent de l'étain, qui présente avec lui de l'analogie dans ses réactions chimiques.

Dosage de l'antimoine; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 1014. On ne peut doser l'antimoine, ni à l'état d'oxyde, Sb^2O^3, ni à l'état d'acide antimonique, Sb^2O^5, parce qu'on n'est jamais certain de la pureté de ces corps. Lorsque l'antimoine est en dissolution, on le précipite par l'hydrogène sulfuré, après avoir ajouté une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour que la liqueur ne se trouble pas par l'eau, ou mieux, de l'acide tartrique, lorsque l'addition de ce corps ne présente pas d'inconvénient pour le dosage des substances qui restent dans la dissolution. On sature la liqueur de gaz sulfhydrique; puis on l'expose pendant plusieurs heures à une douce chaleur, dans un flacon imparfaitement bouché, pour que la plus

grande partie du gaz sulfhydrique en excès se dégage. On recueille le précipité de sulfure d'antimoine sur un filtre; et, après l'avoir bien lavé, on le fait sécher sur son filtre à une température de 100°. On pèse le filtre avec la matière contenue; on détache celle-ci aussi complétement que possible, et on la fait tomber dans une fiole. En pesant de nouveau le filtre, on a le poids de la matière détachée. Il reste toujours une très-petite quantité de matière dans les pores du filtre; on peut en tenir compte, en incinérant le filtre et en considérant le résidu comme de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine $Sb^2O^3.Sb^2O^5$. On verse sur le sulfure d'antimoine de l'eau régale préalablement chauffée; le soufre se dissout à l'état d'acide sulfurique, et l'antimoine à l'état de perchlorure. Pour hâter l'oxydation du soufre, on peut ajouter de petites quantités de chlorate de potasse. On verse alors du chlorure de baryum dans la liqueur convenablement étendue d'eau, et à laquelle on a ajouté un peu d'acide tartrique pour empêcher la précipitation de l'oxychlorure d'antimoine. Il se précipite du sulfate de baryte que l'on pèse après calcination. Si l'on retranche, du poids du sulfure d'antimoine, le poids du soufre correspondant au sulfate de baryte, on obtient le poids de l'antimoine métallique.

On peut aussi chauffer le sulfure d'antimoine dans un courant de gaz hydrogène; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et de la vapeur de soufre, et l'antimoine reste à l'état métallique. A cet effet, on place le sulfure d'antimoine dans un petit creuset de porcelaine, dont le couvercle percé d'un trou laisse passer un tube qui amène du gaz hydrogène sec au fond du creuset. On élève successivement la température, et l'on maintient la réaction jusqu'à ce que le creuset ne change plus de poids.

Dans aucun cas, on ne peut peser l'antimoine à l'état de sulfure, parce qu'on n'est jamais certain de la composition de ce corps.

§ 1015. Pour séparer l'antimoine des métaux que nous avons étudiés jusqu'ici, on se fonde, tantôt sur l'insolubilité de l'acide antimonique dans l'acide azotique, tantôt sur la précipitation par l'hydrogène sulfuré et sur la solubilité des sulfures d'antimoine dans les sulfhydrates alcalins. Comme l'acide antimonique n'est pas complétement insoluble dans l'acide azotique, on est toujours obligé de rechercher dans la liqueur l'antimoine par le gaz sulfhydrique.

Pour séparer l'antimoine des métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux, on ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique pour éviter le dépôt de l'oxychlorure d'antimoine, et on y fait passer du gaz sulfhydrique. Lorsque l'antimoine est presque complétement précipité, on étend d'eau la liqueur, parce que le sulfure d'antimoine

est un peu soluble dans l'acide chlorhydrique quand cet acide n'est pas très-dilué, et l'on fait passer de nouveau de l'hydrogène sulfuré. Le précipité de sulfure d'antimoine ayant été séparé sur le filtre, on peut doser, par les procédés ordinaires, les substances qui restent dans la dissolution.

On sépare l'antimoine du manganèse, du fer, du chrôme, du cobalt, du nickel et du zinc, par l'hydrogène sulfuré que l'on fait passer à travers la liqueur acidulée par de l'acide chlorhydrique. Souvent, on s'oppose à la précipitation de l'oxychlorure d'antimoine en ajoutant de l'acide tartrique; mais dans ce cas, les autres métaux ne peuvent plus être précipités complétement ni par l'ammoniaque, ni par les carbonates alcalins, parce que l'acide tartrique s'oppose à leur précipitation. On sature alors la liqueur par l'ammoniaque et l'on précipite les métaux par le sulfhydrate d'ammoniaque.

On sépare l'antimoine du cadmium, du plomb et du bismuth, en saturant la dissolution chlorhydrique par l'ammoniaque, et en y versant un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque dans lequel on a dissous une certaine quantité de soufre. On expose pendant plusieurs heures le flacon imparfaitement bouché, à une température de 50 à 60°. L'antimoine se dissout à l'état de sulfure; les sulfures des autres métaux restent précipités. En décomposant la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique étendu, le sulfure d'antimoine se sépare, mêlé à une grande quantité de soufre libre.

On ne réussit à séparer l'antimoine de l'étain par aucun des procédés que nous venons de décrire. Ces deux métaux présentent beaucoup de réactions semblables, et leur séparation offre des difficultés. On dissout les deux métaux dans l'eau régale, et on les précipite ensemble par une lame de zinc. On pèse le précipité métallique. On le redissout ensuite dans l'eau régale avec excès d'acide chlorhydrique, et l'on plonge une lame d'étain dans la liqueur convenablement étendue. L'antimoine se précipite seul; la précipitation est complète, si l'on a soin de maintenir la liqueur à une douce chaleur, avec un léger excès d'acide chlorhydrique.

Recherches de l'antimoine dans le cas d'empoisonnements.

§ 1016. Les composés antimoniés agissent comme poisons sur l'économie animale; quelquefois on a à constater des empoisonnements produits par des substances antimoniées, surtout par l'émétique. On délaye dans de l'eau les matières suspectes; ce sont, tantôt des aliments, tantôt des organes quand il s'agit de constater l'empoi-

sonnement sur des cadavres, on ajoute une certaine quantité d'acide chlorhydrique pur; et, après avoir porté la liqueur à l'ébullition, on y projette, par petites quantités, 20 gr. de chlorate de potasse pour 100 parties de matière traitée. On filtre la liqueur bouillante, et on la rapproche par l'évaporation. La liqueur est ensuite introduite dans un appareil de Marsh disposé comme le montre la figure 260 (page 329, tome Ier). Il se forme, dans le tube *fg*, un anneau miroitant d'antimoine métallique, sur lequel il est facile de constater toutes les réactions caractéristiques de l'antimoine. On peut aussi plonger une lame d'étain dans la liqueur filtrée, qui a été convenablement rapprochée par l'évaporation. L'antimoine se dépose sur l'étain. On dissout dans l'eau régale l'étain et le précipité noirâtre qui a pu s'en détacher; on évapore avec un excès d'acide chlorhydrique, et l'on reprend par le même acide étendu d'eau. Cette nouvelle liqueur est versée dans l'appareil de Marsh.

ALLIAGES D'ANTIMOINE.

§ 1017. L'antimoine se combine avec un grand nombre de métaux; mais on n'utilise dans les arts que l'alliage d'antimoine et de plomb, employé pour les caractères d'imprimerie, et les alliages d'étain et d'antimoine, avec lesquels on confectionne divers ustensiles.

L'antimoine se combine facilement avec le potassium et le sodium; il fournit des alliages qui décomposent l'eau à la température ordinaire avec dégagement de gaz hydrogène, et qui détonent souvent brusquement quand on les mouille avec une petite quantité d'eau, ou qu'on les expose à l'air humide. On prépare un alliage d'antimoine et de potassium fondu, en chauffant pendant plusieurs heures, dans un creuset de terre, un mélange de 6 parties d'émétique et de 1 partie de nitre, ou de parties égales d'antimoine métallique et de flux noir. Le culot métallique que l'on trouve au fond du creuset, décompose l'eau à la température ordinaire, avec dégagement d'hydrogène. On obtient un alliage très-divisé, qui fait explosion quand on le mouille avec une goutte d'eau, en chauffant pendant trois heures, dans un creuset de terre, à une haute température, un mélange de 100 parties d'émétique et de 3 parties de noir de fumée. Le creuset doit être placé, après la calcination, sous une cloche bien sèche, et l'on ne doit le découvrir que quand il est complétement refroidi. Il faut manier cette matière avec les plus grandes précautions, car, souvent, elle détone spontanément, et elle peut occasionner des brûlures dangereuses.

En fondant ensemble, dans un creuset de terre, à une forte chaleur blanche, un mélange de 70 parties d'antimoine métallique et de 30 parties de limaille de fer, on obtient un culot métallique très-dur, qui lance des étincelles quand on le lime. Cet alliage est connu dans les laboratoires sous le nom d'*alliage de Réaumur.*

TRAITEMENT MÉTALLURGIQUE DE L'ANTIMOINE.

. § 1018. Nous avons dit que le minerai le plus commun de l'antimoine était le sulfure. Ce minerai forme des filons dans les terrains anciens; on en trouve des gisements importants en Auvergne. On commence par séparer le sulfure de sa gangue par une simple fusion. A cet effet, le minerai est placé dans de grands creusets P (fig. 556), disposés suivant deux rangées dans un fourneau. Le fond de ces creusets est percé, et à chaque ouverture du creuset correspond un trou pratiqué dans les banquettes sur lesquelles les creusets reposent. Au-dessous de ces creusets, et dans des compartiments particuliers D du four, se trouvent des pots en terre Q, dans lesquels on recueille le sulfure d'antimoine fondu. On brûle du bois de sapin sur les grilles G. D'autres fois, on chauffe le minerai dans des fourneaux à réverbère; le sulfure fondu s'écoule dans une cavité ménagée sur la sole, d'où on le fait couler au dehors dans des marmites en fer.

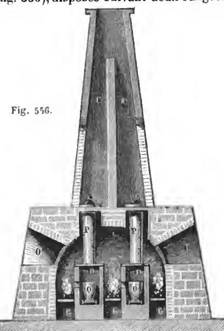


Fig. 556.

Le sulfure d'antimoine est ensuite grillé dans des fours à réverbère, où il se transforme en oxysulfure d'antimoine ou verre d'antimoine. La matière grillée est pulvérisée, puis mêlée avec 20 pour 100 de charbon imbibé d'une forte dissolution de carbonate de soude. On calcine ce mélange dans des creusets; l'oxyde d'antimoine se réduit à l'état métallique; une portion du sulfure

est décomposée par le carbonate de soude et donne encore une certaine quantité de métal. On trouve au fond des creusets un culot d'antimoine, appelé *régule d'antimoine*, surmonté d'une scorie alcaline qui renferme du sulfure et de l'oxyde d'antimoine, et que l'on peut utiliser pour préparer du kermès.

On peut également préparer l'antimoine métallique en décomposant le sulfure d'antimoine par le fer ; mais cet antimoine renferme alors beaucoup de fer, et sa qualité en devient très-inférieure. On peut séparer le fer en soumettant l'antimoine à un grillage partiel; mais on est obligé d'oxyder une quantité considérable d'antimoine pour séparer le fer d'une manière complète.

URANIUM.

Équivalent = 750,0.

§ 1019. L'uranium* se prépare comme le magnésium, c'est-à-dire en décomposant son chlorure par le potassium. On place dans un petit creuset de platine un mélange de 2 parties environ de protochlorure d'uranium et de 1 partie de potassium. On fixe le couvercle sur le creuset à l'aide de fils de fer, et l'on chauffe doucement avec une lampe à alcool. La réaction a lieu avec une incandescence des plus vives; quand elle est terminée, on chauffe davantage le creuset pour vaporiser la plus grande partie du potassium en excès. On laisse ensuite refroidir le creuset, et l'on traite la matière par l'eau qui dissout le chlorure de potassium, tandis que l'uranium reste sous forme d'une poudre noire. On trouve souvent de l'uranium, agrégé en petites plaques, le long des parois du creuset; le métal présente alors un éclat comparable à celui de l'argent, et jouit d'une certaine malléabilité.

L'uranium est très-combustible; il s'enflamme à l'air quand on le chauffe au-dessus de 200°; il brûle avec un vif éclat et se change en un oxyde vert foncé. Il se conserve à l'air sans altération, à la température ordinaire, et il ne décompose pas l'eau à froid. Il se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les acides dilués, et produit des dissolutions vertes. Il s'unit au chlore avec grand dégagement de chaleur et de lumière, et forme un chlorure vert volatil. Il se combine directement avec le soufre, à une température peu élevée.

COMBINAISONS DE L'URANIUM AVEC L'OXYGÈNE.

§ 1020. On connaît jusqu'ici deux combinaisons de l'uranium avec l'oxygène :

Un protoxyde, UO;
Un sesquioxyde, U^2O^3.

Il existe, en outre, plusieurs oxydes intermédiaires, que l'on regarde comme des combinaisons des deux premiers.

On prépare le *protoxyde d'uranium*, UO, en décomposant l'oxalate de sesquioxyde d'uranium, $U^2O^3.C^2O^3$, par l'hydrogène à la chaleur rouge. Il reste une poudre brune, qu'il faut conserver dans une atmosphère d'hydrogène, en fondant à la lampe les deux extré-

* L'oxyde d'uranium fut découvert en 1789 par Klaproth; l'uranium métallique n'a été isolé qu'en 1842 par M. Péligot.

mités du tube dans lequel on a fait la décomposition. Cet oxyde est, en effet, très-pyrophorique; il devient faiblement incandescent à l'air, et se change en une poudre noire, qui est un *oxyde intermédiaire* U^4O^5, dont la formule doit probablement être écrite $2UO.U^2O^3$. On obtient le protoxyde d'uranium plus agrégé, en décomposant par l'hydrogène le chlorure double d'uranium et de potassium. Repris par l'eau, le protoxyde d'uranium reste sous forme de paillettes cristallines que l'air n'altère pas à la température ordinaire.

On peut obtenir également le protoxyde d'uranium à l'état d'hydrate, en décomposant par l'ammoniaque la dissolution verte de protochlorure d'uranium, UCl : il se forme un précipité floconneux, brun rougeâtre, qui se dissout facilement dans les acides.

Lorsqu'on chauffe, au contact de l'air, le protoxyde d'uranium à la chaleur du rouge sombre, il se transforme en un oxyde d'une couleur olive foncé et d'un aspect velouté. La composition de cet oxyde est représentée par la formule U^3O^4, qui doit probablement s'écrire $UO.U^2O^3$. A une température plus élevée, cet oxyde se décompose et se change en oxyde noir, $2UO.U^2O^3$. Les acides le dissolvent, en donnant un mélange d'un sel de protoxyde d'uranium et d'un sel de sesquioxyde. L'oxyde d'uranium a été regardé pendant longtemps comme un métal; on lui avait donné le nom d'*urane*.

Le sesquioxyde d'uranium, U^2O^3, est la base des sels jaunes d'uranium. Cet oxyde n'a pas encore été isolé. Quand on décompose l'azotate de sesquioxyde d'uranium par une chaleur ménagée, on obtient d'abord un composé orangé qui est un sous-sel. Si l'on chauffe davantage, le sesquioxyde d'uranium perd une portion de son oxygène, en même temps qu'il abandonne les dernières traces de son acide. Quand on précipite une dissolution d'un sel jaune d'uranium par la potasse, ou par l'ammoniaque, il se forme un précipité jaune, mais qui est un véritable uranate de la base par laquelle la précipitation a eu lieu. On obtient l'hydrate de sesquioxyde d'uranium de la manière suivante : on expose une dissolution d'oxalate jaune d'uranium à l'action de la lumière solaire; il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et il se forme un précipité floconneux, d'un brun violacé. Ce précipité, recueilli sur un filtre, absorbe promptement l'oxygène de l'air et se change en une matière jaune, qui est l'hydrate de sesquioxyde d'uranium. U^2O^3+2HO.

Sels formés par le protoxyde d'uranium.

§ 1024. On ne connaît encore qu'un petit nombre de sels de protoxyde d'uranium. Leurs dissolutions donnent avec les alcalis et

d'*uranyle*. Le sesquioxyde d'uranium est donc, à leurs yeux, du *protoxyde d'uranyle*, et ils écrivent sa formule (2UO)O, et les sels de sesquioxyde d'uranium sont des *sels neutres de protoxyde d'uranyle* $(2UO)O.SO^3$, $(2UO)O.AzO^5$, etc., etc. Nous aurons occasion de rencontrer plusieurs autres composés de l'uranium qui peuvent être cités en faveur de cette opinion.

Les dissolutions des sels de sesquioxyde d'uranium, ou de protoxyde d'uranyle, sont d'un beau jaune; elles donnent avec les alcalis des précipités jaunes. Ces précipités sont des *uranates*, le sesquioxyde d'uranium jouant le rôle d'un acide faible par rapport aux bases fortes. Les carbonates alcalins et le carbonate d'ammoniaque donnent des précipités jaunes grenus, qui sont des carbonates doubles et se dissolvent dans un excès de réactif. L'acide sulfhydrique n'exerce pas d'action sur les dissolutions des sels de sesquioxyde d'uranium; les sulfhydrates donnent un précipité jaune brun. Le prussiate de potasse fait naître un précipité rouge brun.

L'*azotate de sesquioxyde d'uranium* est le plus important de tous les sels de ce métal; on le prépare directement avec le minerai d'uranium. Les principaux minéraux qui contiennent de l'uranium sont la *pechblende* et l'*uranite*. La pechblende est composée principalement d'oxyde d'uranium $UO.U^2O^3$; elle forme des masses compactes, noires, à cassure luisante, ressemblant à de la poix (le nom de pechblende vient de cette apparence, *pech* en allemand signifiant poix). Le principal gisement de la pechblende se trouve en Bohême. L'uranite est un phosphate double de sesquioxyde d'uranium et de chaux $(CaO + 2U^2O^3).PhO^5 + 8HO$: il forme des lames cristallines jaunes, à reflets verdâtres; son principal gisement se trouve dans les environs d'Autun.

On emploie toujours dans les laboratoires la pechblende de Bohême pour préparer les combinaisons de l'uranium. Après avoir réduit cette matière en poudre fine, on la soumet à une lévigation pour séparer la plus grande partie des matières terreuses plus légères; on l'attaque ensuite par l'acide azotique; la dissolution se fait facilement; on évapore à siccité; et l'on reprend par l'eau. Il reste un résidu rouge briqueté, formé de sulfate de plomb et de sesquioxyde de fer combiné à une certaine quantité d'acide arsénique. La liqueur, d'un jaune verdâtre, abandonne, après une évaporation convenable, une cristallisation abondante et confuse d'azotate de sesquioxyde d'uranium. On décante l'eau mère sirupeuse, et, après avoir laissé égoutter les cristaux, on les redissout dans l'eau pour les faire cristalliser une seconde fois. Comme les eaux mères renferment encore beaucoup d'azotate de sesquioxyde d'uranium, qui ne peut pas cris-

talliser à cause des sels étrangers, on les étend d'eau, et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite des sulfures de cuivre, de plomb et d'arsenic ; on évapore de nouveau la liqueur à sec et on reprend par l'eau froide; il reste un dépôt ferrugineux. La liqueur, soumise à l'évaporation, donne de nouveaux cristaux d'azotate de sesquioxyde d'uranium.

L'azotate d'uranium ainsi preparé subit une dernière purification ; on le place dans un flacon avec de l'éther qui le dissout en grande proportion. Soumise à l'évaporation, cette liqueur éthérée abandonne l'azotate d'uranium pur; on redissout celui-ci dans l'eau pour le faire cristalliser de nouveau.

L'azotate de sesquioxyde d'uranium forme de beaux cristaux jaunes, souvent très-volumineux ; il présente des reflets verts, comme presque tous les sels de sesquioxyde d'uranium. Sa formule est $U^2O^3.AzO^5+6HO$, ou $(2UO)O.AzO^5+6HO$. Il fond dans son eau de cristallisation, qu'il abandonne presque en totalité, et donne après refroidissement une masse cristalline. Ce sel est employé pour préparer tous les autres composés de l'uranium ; la calcination le change en oxyde.

Le *sulfate de sesquioxyde d'uranium* se prépare en décomposant l'azotate par l'acide sulfurique. Il forme plusieurs sulfates doubles qui cristallisent très-bien. Le sulfate double de sesquioxyde d'uranium et de potassium a pour formule $U^2O^3.SO^3+KO.SO^3+2HO$; on voit que ce sel double n'a pas d'analogie avec les aluns.

L'*oxalate de sesquioxyde d'uranium* est peu soluble dans l'eau ; il se précipite lorsqu'on verse de l'acide oxalique dans une dissolution d'azotate de sesquioxyde d'uranium. La formule de ce sel est $U^2O^3.C^2O^3+3HO$, qui doit être écrite $(2UO)O.C^2O^3+3HO$, si on admet l'hypothèse de l'uranyle.

Le sesquioxyde d'uranium colore les flux vitreux en jaune clair, avec de beaux reflets verts. On l'emploie depuis quelques années pour les cristaux colorés.

COMBINAISONS DE L'URANIUM AVEC LE CHLORE.

§ 1023. On connaît deux combinaisons de l'uranium avec le chlore.

Le *protochlorure d'uranium*, UCl, s'obtient en soumettant à l'action du chlore un mélange d'oxyde d'uranium et de charbon. On place le mélange dans un tube de verre peu fusible, rempli seulement à moitié, et on fait arriver le chlore sec par l'extrémité où se trouve le mélange; on chauffe ce mélange au rouge. Le protochlo-

rure d'uranium apparaît sous forme de vapeurs rouges qui se condensent dans la partie froide du tube, en cristaux octaédriques, très-brillants, et d'un vert presque noir. Ce chlorure est très-avide d'humidité; il se dissout facilement dans l'eau et donne une dissolution d'un vert foncé.

Si l'on chauffe le protochlorure d'uranium dans un tube de verre au milieu d'un courant d'hydrogène, il perd une partie de son chlore, et se transforme en un produit brun foncé, peu volatil, qui a pour formule U^4Cl^3. Ce chlorure se dissout facilement dans l'eau et donne une dissolution pourpre, mais qui verdit promptement en dégageant de l'hydrogène.

Oxychlorure d'uranium ou *chlorure d'uranyle.*

§ 1024. Lorsqu'on chauffe le protoxyde d'uranium dans un courant de chlore, il se forme un composé cristallin jaune, très-fusible, mais peu volatil. Ce composé a pour formule U^2O^2Cl; on peut le regarder comme le *protochlorure d'uranyle* $(2UO)Cl$. Chauffé avec du potassium, il perd seulement son chlore; le résidu est formé par du protoxyde $(2UO)$, ou uranyle. Ce composé est soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune. Avec le chlorure de potassium et avec le chlorhydrate d'ammoniaque il forme des combinaisons cristallisables. Les formules de ces chlorures doubles sont: $(2UO)Cl + KCl + 2HO$, et $(2UO)Cl + AzH^3.HCl + 2HO$.

Dosage de l'uranium; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 1025. L'uranium se dose à l'état de protoxyde; à cet effet, on réduit les oxydes supérieurs par l'hydrogène, à la chaleur rouge. On le dose aussi quelquefois à l'état d'oxyde noir $2UO.U^2O^3$; il suffit alors de griller les oxydes au contact de l'air, et de calciner à une forte chaleur rouge. On précipite ordinairement le sesquioxyde d'uranium par l'ammoniaque, qui donne un précipité jaune d'uranate d'ammoniaque. Comme ce précipité passe facilement à travers le filtre, on empêche cet inconvénient en ajoutant à la liqueur une certaine quantité de sel ammoniac.

Le sesquioxyde d'uranium se sépare des alcalis par l'ammoniaque. On le sépare de la baryte au moyen de l'acide sulfurique qui précipite cette dernière base. On le sépare de la chaux et de la strontiane en évaporant la liqueur avec de l'acide sulfurique, et reprenant par l'alcool qui ne dissout que le sulfate de sesquioxyde d'uranium. Pour séparer le fer de l'uranium, on fait passer le fer à l'état de sel

de peroxyde, et l'on verse dans la liqueur un grand excès de carbonate d'ammoniaque qui précipite le sesquioxyde de fer et maintient l'uranium en dissolution. Le même procédé peut servir pour séparer le sesquioxyde d'uranium de l'alumine, et de l'oxyde de chrôme.

Pour séparer l'uranium de la magnésie, des oxydes de manganèse, de zinc, de cobalt et de nickel, on se fonde sur la solubilité du sesquioxyde d'uranium dans le bicarbonate de potasse. On verse un excès de carbonate de potasse dans la liqueur acide; il se forme un carbonate double de sesquioxyde d'uranium et de potasse qui se dissout, tandis que les carbonates des autres métaux se précipitent.

Pour séparer l'uranium du cadmium, de l'étain, du plomb, du bismuth et de l'antimoine, il suffit de faire passer à travers la liqueur acide un courant d'hydrogène sulfuré; il précipite tous ces métaux et ne laisse que l'uranium en dissolution.

TUNGSTÈNE.

Équivalent = 1150,0.

§ 1026. On obtient le tungstène * en chauffant, à une forte chaleur rouge, dans un tube de porcelaine, de l'acide tungstique au milieu d'un courant de gaz hydrogène. Le métal reste sous forme d'une poudre gris foncé. On l'obtient plus agrégé en chauffant l'acide tungstique dans un creuset brasqué au feu de forge. Le métal est alors en masse consistante, mais non fondue; il prend sous la lime l'éclat métallique. Sa densité est considérable, car elle s'élève à 17,5. Il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire, mais à la chaleur rouge il se change en acide tungstique. Le tungstène décompose facilement l'eau à la chaleur rouge, et se change en acide tungstique. L'acide chlorhydrique n'agit pas sensiblement sur le tungstène métallique. L'acide azotique l'attaque vivement, et le change en acide tungstique; il en est de même de l'acide sulfurique concentré, sous l'influence de la chaleur.

COMBINAISONS DU TUNGSTÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 1027. Le tungstène forme avec l'oxygène deux oxydes bien définis : un bioxyde WO^2 et l'acide tungstique WO^3.

L'acide tungstique est la plus importante de toutes ces combinaisons; on s'en sert pour préparer tous les autres composés du tungstène. On trouve dans la nature un minerai, appelé *wolfram*, qui est un tungstate double de fer et de manganèse. La formule générale de ce minerai est $(FeO,MnO).WO^3$; les minéraux de divers gisements qu'on a analysés jusqu'ici ont pour formules $2(FeO.WO^3)+8(MnO.WO^3)$, ou $4(FeO.WO^3)+MnO.WO^3$. Le wolfram forme de gros cristaux, d'un brun noir, et se rencontre dans les terrains primitifs, où il accompagne souvent l'oxyde d'étain. On en trouve dans un grand nombre de localités, notamment aux environs de Limoges. Pour préparer l'acide tungstique avec le wolfram, on attaque ce minéral par l'eau régale; le fer et le manganèse se dissolvent à l'état de chlorures, le tungstène reste à l'état d'acide tungstique insoluble. On le recueille sur un filtre, et, après l'avoir bien lavé, on le traite par une dissolution d'ammoniaque; il se forme du tungstate d'ammoniaque qui se dissout et se sépare de la

* Scheele découvrit l'acide tungstique; les frères d'Elhujarl en isolèrent le métal.

gangue quartzeuse et du minerai non attaqué. La dissolution abandonne le tungstate d'ammoniaque en petits cristaux prismatiques. Le tungstate d'ammoniaque, chauffé au contact de l'air, donne de l'acide tungstique.

L'acide tungstique forme une poudre d'un jaune clair, insoluble dans l'eau et dans les acides ; mais, lorsqu'il n'a pas été calciné, il se dissout facilement dans les liqueurs alcalines et dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe, à une température modérée, de l'acide tungstique dans un courant de gaz hydrogène, il reste une poudre brune, qui est le *bioxyde* WO^2. La meilleure manière de préparer ce composé consiste à fondre dans un creuset de platine 1 partie de wolfram avec 2 parties de carbonate de potasse. On reprend la masse par l'eau ; la liqueur filtrée, renfermant du tungstate de potasse en dissolution, est évaporée à siccité avec $\frac{1}{2}$ partie de sel ammoniac. Le résidu est calciné à la chaleur rouge. On reprend la matière calcinée par l'eau. et l'oxyde de tungstène WO^2 reste sous forme d'une poudre noire. Cet oxyde se change facilement en acide tungstique quand on le chauffe au contact de l'air. Chauffé avec une dissolution concentrée de potasse caustique, il décompose l'eau et se change en acide tungstique.

Le bioxyde de tungstène forme avec la soude une combinaison qui a pour formule $NaO.2WO^2$. On l'obtient en chauffant du bitungstate de soude dans un courant de gaz hydrogène. On purifie la matière en la traitant par l'acide chlorhydrique, puis par une dissolution de potasse qui enlève l'acide tungstique en excès. Cette substance forme des petits cristaux cubiques d'un beau jaune d'or.

Lorsqu'on soumet l'acide tungstique à une réduction partielle, on obtient un *oxyde bleu*, que l'on regarde comme une combinaison des deux oxydes précédents ; on lui donne la formule $WO^2.WO^3$. A cet effet l'on décompose le tungstate d'ammoniaque dans un tube fermé, ou l'on plonge une lame de zinc dans une liqueur qui renferme, à la fois, de l'acide tungstique et de l'acide chlorhydrique.

Tungstates.

§ 1028. On ne connaît pas de sels formés par la combinaison des oxydes de tungstène avec les acides ; mais on a obtenu l'acide tungstique combiné avec toutes les bases fortes. Les tungstates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles ; les tungstates des autres bases sont insolubles. Ces sels se reconnaissent facilement au résidu d'acide tungstique qu'ils laissent quand on les décompose

par les acides; mais pour obtenir une décomposition complète, il est souvent nécessaire de faire bouillir le tungstate avec l'acide concentré. L'acide sulfureux ne décompose pas les sels de tungstène. L'hydrogène sulfuré et les sulfhydrates alcalins ne les précipitent pas.

Les tungstates de potasse, de soude et d'ammoniaque, que l'on obtient en dissolvant dans les dissolutions alcalines l'acide tungstique préparé par voie humide, ont pour formule :

$$KO.WO^3+5HO, \quad NaO.WO^3+2HO, \quad (AzH^3,HO).WO^3.$$

L'acide tungstique paraît pouvoir exister sous plusieurs modifications qui correspondent à des capacités de saturation différentes.

COMBINAISONS DU TUNGSTÈNE AVEC LE SOUFRE.

§ 1029. L'acide tungstique non calciné se dissout facilement dans les sulfhydrates de sulfures, et forme des sulfotungstates de sulfure alcalin. En versant un acide dans ces dissolutions, on précipite l'*acide sulfotungstique*, WS^3, sous la forme d'un précipité brun.

L'acide sulfotungstique se décompose par la chaleur, et laisse pour résidu le *bisulfure de tungstène*, WS^2, qui forme une poudre noire. On obtient le même produit en distillant 1 partie d'acide tungstique avec 5 ou 6 fois son poids de sulfure de mercure.

COMBINAISONS DU TUNGSTÈNE AVEC LE CHLORE.

§ 1030. Le tungstène métallique s'unit directement au chlore, avec dégagement de lumière. Si l'on fait l'expérience dans un tube de verre chauffé, et traversé par un courant de chlore, les parties froides du tube se recouvrent de petites aiguilles, d'un rouge foncé, de *bichlorure de tungstène*, WCl^2. Ce corps est très-fusible et volatil. Il se décompose au contact de l'eau en bioxyde de tungstène qui se précipite, et en acide chlorhydrique.

En chauffant l'acide sulfotungstique dans un courant de chlore sec, on obtient un *trichlorure de tungstène*, WCl^3, qui se sublime sous la forme de petits cristaux rouges. Ce chlorure se décompose au contact de l'eau en acide tungstique et en acide chlorhydrique.

Si l'on fait passer du chlore gazeux sur de l'acide tungstique, il se sublime des petites aiguilles jaunes qui correspondent par leur composition à l'acide chlorochrômique (§ 884). Leur formule est WO^2Cl.

Dosage du tungstène ; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 1031. Le tungstène se dose toujours à l'état d'acide tungstique.

Pour le séparer des autres métaux on se fonde, tantôt sur l'insolubilité de l'acide tungstique dans l'eau et dans les acides, tantôt sur sa solubilité dans les sulfhydrates alcalins.

L'insolubilité de l'acide tungstique dans les acides étendus permet de le séparer des métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux, du manganèse, du fer, du chrôme, du cobalt, du nickel, du zinc, du cadmium, du plomb, du cuivre, du mercure, de l'argent. Sa solubilité dans l'ammoniaque permet de le séparer du fer, du chrôme, de l'étain, du bismuth, etc., etc. Enfin, sa solubilité dans les sulfhydrates alcalins permet de le séparer des métaux dont les sulfures ne sont pas solubles dans les sulfhydrates ; c'est-à-dire du fer, du zinc, du manganèse, du cuivre, du plomb, de l'argent, etc., etc.

MOLYBDÈNE.

Equivalent = 589,0.

§ 1032. On obtient le molybdène* en chauffant, dans un tube de porcelaine, un oxyde quelconque de ce métal au milieu d'un courant de gaz hydrogène. Le molybdène reste sous forme d'une poudre grise, qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir. On obtient le molybdène plus agrégé, en réduisant l'oxyde dans un creuset brasqué au feu de forge. Si l'on élève la température aussi haut que possible, on obtient quelquefois des petites masses fondues, présentant l'aspect de l'argent mat. La densité du métal est alors de 8,62. Le molybdène est facilement oxydable; celui qui a été obtenu au moyen de la réduction par l'hydrogène se change à l'air, avec le temps, en une poudre brune d'oxyde. Chauffé au contact de l'air, il devient incandescent et se change en acide molybdique. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué n'attaquent pas le molybdène; l'acide azotique l'attaque, au contraire, très-vivement et le change en acide molybdique.

COMBINAISONS DU MOLYBDÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 1033. Le molybdène forme avec l'oxygène trois combinaisons : le protoxyde MoO et le bioxyde MoO^2 qui sont des bases salifiables; le troisième oxyde MoO^3 qui est un acide.

L'*acide molybdique* MoO^3, est la combinaison la plus importante du molybdène; il sert à la préparation de tous les autres composés de ce métal. Le molybdène se trouve dans la nature principalement à l'état de sulfure de molybdène MoS^2. Ce minéral forme des paillettes grises, à éclat métalloïde; il ressemble au graphite naturel, et laisse, comme ce dernier corps, des traces grises sur le papier. Il se trouve dans des roches granitiques, où il accompagne souvent les minerais d'étain. Les principaux gisements sont en Bohême et en Suède. On attaque le sulfure de molybdène par l'eau régale; le soufre se change en acide sulfurique, et le molybdène en acide molybdique. On évapore à sec, et l'on traite le résidu par l'ammoniaque, qui dissout l'acide molybdique pendant l'évaporation de la liqueur. Le molybdate d'ammoniaque se sépare en cristaux. Le

* Découvert en 1778 par Scheele.

molybdate d'ammoniaque, chauffé au contact de l'air, se transforme en acide molybdique. On peut également séparer l'acide molybdique, en versant de l'acide chlorhydrique dans la dissolution du molybdate.

L'acide molybdique forme une poudre blanche, qui se sublime à une forte chaleur rouge en donnant des paillettes cristallines blanches. Cette sublimation ne se fait bien que dans un courant de gaz. L'acide molybdique, précipité par les acides, est très-faiblement soluble dans l'eau ; il y est complétement soluble après qu'il a été calciné. L'acide molybdique se dissout notablement dans les acides.

On obtient le *protoxyde de molybdène* MoO, en versant de l'acide chlorhydrique dans la dissolution d'un molybdate alcalin, jusqu'à ce que l'acide molybdique, qui se précipite d'abord, se soit redissous, on plonge ensuite une lame de zinc dans la liqueur, et celle-ci devient d'abord bleue, puis rouge brun, enfin noire. Elle renferme alors du chlorure de zinc et du protochlorure de molybdène ; on y verse avec précaution de l'ammoniaque ; le protoxyde de molybdène se précipite le premier, et l'on cesse l'addition de l'ammoniaque aussitôt que la liqueur s'est décolorée. Le précipité doit être lavé rapidement et, autant que possible, à l'abri du contact de l'air, parce qu'il absorbe promptement l'oxygène.

Le *bioxyde de molybdene*, MoO^2, se prépare en décomposant le molybdate d'ammoniaque par la chaleur, à l'abri du contact de l'air, ou en calcinant un mélange de molybdate de soude et de sel ammoniac. Cet oxyde est une poudre cristalline, d'un brun rougeâtre ; il forme un hydrate rouge brun, qui ressemble à l'hydrate de sesquioxyde de fer.

Si l'on verse de l'ammoniaque dans la liqueur bleue que l'on obtient en réduisant partiellement par le zinc une dissolution d'acide tungstique dans l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité bleu, qui est un oxyde salin résultant de la combinaison de l'acide molybdique avec le bioxyde de molybdène.

Sels formés par les oxydes de molybdène.

§ 1034. Le protoxyde de molybdène et le bioxyde forment tous deux des sels, en se combinant avec les acides.

Ces deux classes de sels présentent les réactions suivantes : les alcalis et l'ammoniaque donnent des précipités bruns ; les carbonates alcalins donnent un précipité de la même couleur qui se dissout dans un grand excès de carbonate d'ammoniaque. L'acide sulfhydrique les précipite complétement avec le temps, et donne un dépôt noir. Le même précipité se forme avec les sulfhydrates alcalins ;



il se dissout dans un excès de réactif. Les sels de protoxyde colorent leurs dissolutions en brun presque noir; les sels de sesquioxyde les colorent en rouge foncé.

Molybdates.

§ 1035. L'acide molybdique forme deux séries de sels : des molybdates neutres $RO.MoO^3$, et des bimolybdates $RO.2MoO^3$. On obtient les premiers en dissolvant l'acide molybdique dans un excès d'alcali; et les seconds en faisant bouillir une dissolution alcaline, ou de carbonate alcalin, avec un excès d'acide molybdique. Le bimolybdate cristallise ordinairement pendant le refroidissement de la liqueur.

COMBINAISONS DU MOLYBDÈNE AVEC LE CHLORE.

§ 1036. Le molybdène métallique se combine directement avec le chlore, et donne, à une haute température, une vapeur rouge qui se condense sous forme de cristaux présentant beaucoup de ressemblance avec ceux de l'iode. Ce chlorure a pour formule MoO^2; il se dissout facilement, et en grande quantité, dans l'eau.

On obtient un *protochlorure de molybdène* en dissolvant l'hydrate de protoxyde dans l'acide chlorhydrique.

En faisant passer du chlore sur du bioxyde de molybdène chauffé, il se sublime de petites paillettes très-solubles dans l'eau. Ce composé a pour formule MoO^2Cl; il correspond aux acides chlorochrômique et chlorotungstique.

VANADIUM.

Équivalent = 855,8.

§ 1037. Le vanadium* est un métal fort rare qui se trouve en très-petites quantités dans certains minerais de fer de la Suède; on l'a rencontré aussi à l'état de vanadate de plomb. On prépare le vanadium en chauffant l'acide vanadique avec du potassium, dans un creuset de platine. La réaction est très-vive; on traite ensuite par l'eau pour dissoudre la potasse, et le métal reste sous forme d'une poudre noire. On peut aussi préparer ce métal en décomposant le chlorure de vanadium par le gaz ammoniac sec à la chaleur rouge; il présente alors l'aspect d'une masse floconneuse, d'un blanc d'argent.

§ 1038. Le vanadium forme trois combinaisons avec l'oxygène : le protoxyde VdO, le bioxyde VdO^2, et l'acide vanadique VdO^3.

L'*acide vanadique* se prépare facilement au moyen du vanadate de plomb naturel. On chauffe ce minéral avec de l'acide azotique; l'acide vanadique devient libre, et il se forme de l'azotate de plomb. On reprend par l'eau, qui laisse l'acide vanadique. On dissout cet acide dans l'ammoniaque, et l'on fait cristalliser le vanadate d'ammoniaque par l'évaporation de la liqueur. Le vanadate d'ammoniaque, calciné au contact de l'air, se transforme en acide vanadique. L'acide vanadique forme une poudre orangée, ou brune, à peu près insolublo dans l'eau. Il est réduit à un état inférieur d'oxydation par un grand nombre de corps réducteurs, par l'alcool, le sucre, l'acide oxalique, l'acide sulfureux. Il se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique; mais si l'on chauffe, du chlore se dégage, et l'on obtient dans la dissolution le bichlorure de vanadium, $VdCl^3$. En versant dans cette dissolution du carbonate de potasse, on en précipite une matière floconneuse grise, qui est l'*hydrate de bioxyde de vanadium*. Cet hydrate se dissout facilement dans les acides, et donne des sels cristallisables dont les dissolutions sont bleues.

En chauffant l'acide vanadique dans un courant de gaz hydrogène, on obtient une poudre noire qui est du *protoxyde de vanadium*, VdO. On ne connaît pas jusqu'à présent de combinaisons salines de cet oxyde.

Si l'on chauffe un mélange d'acide vanadique et de charbon, au milieu d'un courant de chlore, il se forme un chlorure volatil $VdCl^3$; ce chlorure se condense en un liquide jaune, qui bout un peu au-dessus de 100°, et répand d'abondantes fumées à l'air.

* Le vanadium a été découvert en 1830 par un chimiste suédois, M. Sefstrom

CUIVRE.

Équivalent = 395,6.

§ 1039. Le cuivre a été connu de toute antiquité. Il se rencontre quelquefois dans la nature à l'état natif ; mais, le plus souvent, il y existe en combinaison avec les métalloïdes : avec l'oxygène, le soufre, l'arsenic. On trouve également quelques sels formés par l'oxyde de cuivre, principalement des carbonates.

On rencontre dans le commerce du cuivre presque pur : les cuivres de Russie ne renferment que quelques traces de fer. Le cuivre natif est souvent cristallisé sous forme de petits octaèdres réguliers ; on l'obtient sous la même forme lorqu'on le précipite lentement de ses dissolutions par les procédés galvaniques. Le cuivre affecte la même forme cristalline lorqu'après en avoir fondu une masse un peu considérable dans un creuset, on l'abandonne à un refroidissement lent, et qu'on décante, au bout de quelque temps, la partie restée liquide. On obtient du cuivre chimiquement pur en réduisant par le gaz hydrogène de l'oxyde de cuivre pur chauffé dans un tube. La réduction a lieu à une température inférieure au rouge, et le métal reste sous forme d'une poudre rouge qui prend sous le brunissoir un bel éclat métallique.

Le cuivre a une couleur rouge, caractéristique ; il devient transparent quand il est réduit en pellicules très-minces ; il présente alors une belle couleur verte à la lumière transmise. On obtient ces pellicules cuivreuses en réduisant par l'hydrogène, dans un tube de verre chauffé, une petite quantité d'oxyde de cuivre, ou mieux, de chlorure. Dans certaines parties du tube, il se dépose une couche très-mince de cuivre métallique, qui présente la couleur rouge à la lumière réfléchie, et une belle couleur verte à la lumière transmise.

Le cuivre est très-malléable ; on peut le réduire par le battage en feuilles minces, et l'étirer en fils très-fins. Il jouit aussi d'une grande ténacité; car un fil de 2^{mm} de diamètre ne se rompt que sous une charge de 140 kilogr. La densité du cuivre varie entre 8,78 et 8,96, suivant le travail auquel il a été soumis. Le cuivre acquiert par le frottement une odeur désagréable, et il présente une saveur particulière. Il fond à une forte chaleur rouge ; à la chaleur blanche, il donne des vapeurs très-sensibles qui brûlent à l'air avec une flamme verte.

A la température ordinaire le cuivre ne s'oxyde pas à l'air sec; mais il s'altère assez promptement à l'air humide, surtout s'il y

existe des vapeurs acides; il se couvre d'une matière verte, appelée communément *vert-de-gris*. Une lame de cuivre, mouillée par un acide, puis exposée au contact de l'air, se combine avec l'oxygène de l'air, et donne d'abord un sel neutre, qui se change au bout de quelque temps en sous-sel. Une lame de cuivre s'oxyde également à l'air lorsqu'elle est mouillée par une dissolution ammoniacale. Les dissolutions étendues de sel marin attaquent rapidement le cuivre; les dissolutions concentrées exercent sur lui une action moins énergique. Le cuivre décompose la vapeur d'eau à un forte chaleur blanche; du gaz hydrogène se dégage, L'acide chlorhydrique, en dissolution concentrée, attaque le cuivre très-divisé, avec dégagement de gaz hydrogène; mais il attaque à peine ce métal quand celui-ci est agrégé. Le cuivre ne décompose pas l'eau en présence des acides énergiques; l'acide sulfurique concentré le dissout avec dégagement d'acide sulfureux. Le cuivre se dissout facilement, et à froid, dans l'acide azotique, avec dégagement de deutoxyde d'azote, lors même que l'acide est étendu.

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 1040. Le cuivre forme quatre combinaisons avec l'oxygène:
1° L'oxydule de cuivre, Cu^2O*;
2° Le protoxyde de cuivre, CuO;
3° Le bioxyde de cuivre, CuO^2;
4° L'acide cuivrique, dont la composition n'est pas encore connue.

Les deux premières combinaisons sont basiques, et forment des sels bien définis et cristallisables; la troisième est un oxyde indifférent; enfin la quatrième jouit des propriétés acides.

Oxydule de cuivre, Cu^2O.

§ 1041. L'oxydule de cuivre se trouve dans la nature; il s'y présente, tantôt sous forme de masses d'un beau rouge, douées quelquefois de l'éclat vitreux, tantôt sous forme de beaux cristaux rouges. On peut l'obtenir artificiellement par plusieurs procédés: 1° en chauffant dans un creuset de terre un mélange de 1 éq. d'oxyde noir de cuivre CuO, et de 1 éq. de cuivre métallique en poudre fine; ce mélange s'agrége par fusion à une haute température; 2° en chauffant dans un creuset un mélange de chlorure de cuivre Cu^2Cl avec du carbonate de soude, et en traitant ensuite la matière par

* On donne souvent le nom de *protoxyde de cuivre* à l'oxydule Cu^2O, et celui de *bioxyde de cuivre* à l'oxyde CuO. Nous n'adoptons pas cette nomenclature parce qu'elle est en désaccord avec la notation chimique que nous employons.

l'eau, qui dissout du chlorure de sodium et l'excès de carbonate de soude; l'oxydule de cuivre se sépare sous forme d'une poudre cristalline d'un rouge foncé; 3° en ajoutant à une dissolution d'un sel de cuivre, par exemple de sulfate de cuivre, $CuO.SO^3$, du sucre et de la potasse, jusqu'à ce que l'oxyde de cuivre, qui se précipite d'abord, se redissolve de nouveau; puis en faisant bouillir la liqueur. L'oxydule de cuivre se dépose sous forme de petits cristaux d'un rouge vif.

On obtient l'oxydule de cuivre hydraté, en précipitant par la potasse une dissolution de chlorure de cuivre, Cu^2Cl; l'hydrate se précipite sous forme d'une poudre jaune qui absorbe promptement l'oxygène de l'air; desséché dans le vide, il a pour formule $4Cu^2O+HO$. L'hydrate d'oxydule de cuivre se dissout dans l'ammoniaque sans colorer la liqueur; mais il absorbe promptement l'oxygène de l'air; et la liqueur prend alors une belle couleur bleue.

Fondu avec une matière vitreuse, l'oxydule de cuivre donne des verres d'un beau rouge (§ 702). Lorsqu'on les chauffe avec des acides concentrés, il se décompose ordinairement en protoxyde de cuivre, CuO, qui se dissout, et en cuivre métallique qui se sépare.

Protoxyde de cuivre, CuO.

§ 1042. Lorsqu'on chauffe le cuivre métallique au contact de l'air, sa surface se couvre d'abord d'oxydule Cu^2O, qui se change ensuite en oxyde noir, CuO. On prépare souvent l'oxyde de cuivre en grillant, au contact de l'air, de la tournure de cuivre, ou mieux le cuivre très-divisé qui reste après la calcination de l'acétate. On obtient le protoxyde de cuivre plus facilement en décomposant l'azotate par la chaleur; on obtient ainsi l'oxyde sous la forme d'une poudre noire qui condense facilement l'humidité de l'air. Lorsqu'on verse de la potasse caustique dans la dissolution d'un sel de protoxyde de cuivre, il se forme un précipité bleu gris, qui est un hydrate de protoxyde. Cet hydrate perd facilement son eau par la chaleur; il suffit de faire bouillir la dissolution dans laquelle on l'a précipité pour qu'il se change en une poudre noire d'oxyde anhydre. L'hydrate de protoxyde de cuivre se dissout dans l'ammoniaque, et donne une dissolution d'un beau bleu légèrement pourpré, qu'on appelle *eau céleste*.

Deutoxyde de cuivre, CuO^2.

§ 1043. On prépare cet oxyde en traitant l'hydrate de protoxyde de cuivre par l'eau oxygénée. La matière bleue se change en une



substance d'un jaune brun, auquel une faible élévation de température enlève facilement la moitié de son oxygène.

Acide cuivrique.

§ 1044. Un mélange intime de cuivre très-divisé, de potasse et de nitre, chauffé au rouge et repris ensuite par l'eau, donne une dissolution bleue qui paraît contenir une combinaison, avec la potasse, d'un oxyde de cuivre renfermant plus d'oxygène que les précédents. Mais cette combinaison est très-peu stable; si l'on chauffe la liqueur, il se dégage de l'oxygène, et le cuivre se précipite à l'état d'oxyde noir CuO.

Sels formés par l'oxyde de cuivre, Cu^2O.

§ 1045. Les sels d'oxydule de cuivre s'obtiennent en dissolvant l'hydrate d'oxydule dans les acides étendus. Lorsque ces acides sont concentrés, l'oxydule se décompose en cuivre métallique qui se sépare, et en protoxyde qui se combine avec les acides.

On prépare un *sulfite d'oxydule de cuivre*, $Cu^2O.SO^2$, en décomposant une dissolution de sulfate de protoxyde de cuivre, $CuO.SO^3$, par une dissolution de sulfite de soude; il se forme un précipité orangé qui se change, par l'ébullition, en une poudre cristalline rouge.

Lorsqu'on soumet l'acétate de cuivre à la distillation, on obtient sur le dôme de la cornue une petite quantité d'un sublimé blanc, qui est un *acétate d'oxydule de cuivre.*

Les sels solubles d'oxydule de cuivre donnent des dissolutions incolores. Les alcalis les précipitent en jaune orangé; l'ammoniaque les précipite de la même manière, mais un excès de ce réactif redissout le précipité, et donne une liqueur incolore qui bleuit promptement à l'air. L'hydrogène sulfuré précipite ces sels en noir. Le chlorure de cuivre Cu^2Cl convient parfaitement pour étudier ces réactions.

Sels formés par le protoxyde de cuivre, CuO.

§ 1046. Ces sels s'obtiennent en dissolvant dans les acides le protoxyde de cuivre, ou mieux, son hydrate ou son carbonate. Ils ont une couleur bleue, ou verte, lorsqu'ils renferment de l'eau de cristallisation. A l'état anhydre, ils sont d'un blanc sale, quand l'acide est incolore. Leurs dissolutions sont bleues ou vertes. Elles présentent les réactions caractéristiques suivantes :

La potasse et la soude caustiques donnent un précipité bleu gris d'hydrate de protoxyde, qui se change en un précipité brun par

l'ébullition de la liqueur. Le précipité bleu ne se dissout pas dans les liqueurs alcalines faibles, mais il se dissout dans les liqueurs alcalines concentrées et les colore en bleu.

L'ammoniaque donne le même précipité ; mais un excès de ce réactif dissout le précipité, et donne une liqueur d'un beau bleu. La dissolution renferme alors un sel double de cuivre et d'ammoniaque ; la potasse caustique précipite l'oxyde de cuivre de cette dissolution.

L'hydrogène sulfuré et les sulfhydrates donnent des précipités noirs qui ne se dissolvent pas dans un excès de sulfhydrate.

Le prussiate de potasse forme, dans les sels de protoxyde de cuivre, un précipité brun marron qui prend une nuance pourprée quand le précipité est très-faible. Cette réaction est très-sensible ; elle permet de constater la présence dans une dissolution des plus petites quantités de cuivre.

Le fer et le zinc précipitent le cuivre métallique sous forme d'une poudre brune qui prend, sous le brunissoir, l'éclat métallique et l'aspect ordinaire du cuivre.

Le protoxyde de cuivre colore en vert le borax et généralement tous les fondants vitreux. Si l'on chauffe le verre dans la partie réduisante de la flamme, il prend une belle couleur rouge, due à ce que le protoxyde de cuivre, CuO, se change alors en oxydule, Cu^2O.

Sulfate de cuivre.

§ 1047. Le sulfate de cuivre se trouve dans le commerce, où il porte le nom de ***vitriol de cuivre*** ou de ***vitriol bleu;*** à cet état il renferme ordinairement des quantités variables de sulfate de fer. On l'obtient pur en attaquant du cuivre de première qualité par de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau ; de l'acide sulfureux se dégage et il se forme du sulfate de cuivre qui ne renferme que quelques traces de sulfate de fer. On évapore à sec, et l'on ajoute, à la fin de l'évaporation, quelques gouttes d'acide azotique qui font passer le fer à l'état de sesquioxyde. En reprenant par l'eau, le fer reste en grande partie à l'état de sous-sulfate anhydre de sesquioxyde. On fait bouillir la liqueur avec un peu d'hydrate, ou de carbonate de protoxyde de cuivre qui précipite les dernières traces de fer ; on soumet ensuite la liqueur à la cristallisation.

Le sulfate de cuivre est soluble dans 4 parties d'eau froide, et dans 2 parties d'eau bouillante. Il cristallise à la température ordinaire sous forme de beaux cristaux bleus qui appartiennent au sixième système cristallin, et qui ont pour formule $CuO.SO^3+5HO$.

Ces cristaux sont isomorphes avec ceux que donne le sulfate de protoxyde de fer quand il cristallise à une température de 40° environ, et qui renferment de même 5 équivalents d'eau. Lorsqu'on mélange ces deux sulfates, et qu'on fait cristalliser la dissolution complexe, il se dépose des cristaux qui renferment les deux sulfates en proportions différentes, suivant les quantités respectives des deux sels qui se trouvent dans la dissolution. On peut même faire grossir, à volonté, un cristal de sulfate de cuivre dans une dissolution de sulfate de fer. Le cristal s'accroît alors avec des couches de sulfate de fer qui se distinguent facilement à leur nuance. Le même cristal, reporté de nouveau dans la dissolution de sulfate de cuivre, se recouvre de couches de ce dernier sulfate, sans que sa forme extérieure subisse des modifications notables.

Le sulfate de cuivre, chauffé, abandonne facilement 4 équivalents d'eau ; mais il retient le cinquième avec plus de force. Il se décompose complétement, à une haute température, en oxyde de cuivre qui reste, et en un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène qui se dégagent.

Le sulfate de cuivre se prépare dans les fabriques par différents procédés. Une certaine quantité de ce sel est obtenue dans les usines à cuivre. Lorsqu'on soumet au grillage des minerais de cuivre sulfurés ou des mattes cuivreuses, et qu'on arrose ensuite la matière grillée avec de l'eau, on dissout une certaine quantité de sulfates de cuivre et de fer, que l'on sépare par cristallisation. Le sulfate de cuivre ainsi obtenu renferme toujours beaucoup de sulfate de fer.

On prépare de grandes quantités de sulfate de cuivre en utilisant les feuilles de cuivre provenant du doublage des vaisseaux, et qui ont été mises hors de service par l'action corrosive des eaux de la mer. On chauffe ces feuilles au rouge sombre dans un four à réverbère, puis on y projette du soufre, après avoir fermé toutes les ouvertures du fourneau. Énergiquement attaquée par le soufre, la surface de ces feuilles se couvre de sulfure de cuivre Cu^2S ; on les soumet ensuite à un grillage pendant lequel on laisse pénétrer beaucoup d'air dans le fourneau. Une partie du soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux ; une autre partie se change en acide sulfurique, et il se forme du sous-sulfate de protoxyde de cuivre. On place ensuite les feuilles sulfatisées dans de grandes chaudières remplies d'eau à laquelle on a ajouté une certaine quantité d'acide sulfurique. Du sulfate neutre de protoxyde de cuivre se dissout ; on le fait cristalliser par évaporation, lorsque la liqueur en renferme une quantité suffisante. On répète ces opérations jusqu'à ce que les feuilles de cuivre aient entièrement disparu.

On a obtenu de grandes quantités de sulfate de cuivre dans l'affinage des anciennes monnaies d'argent, ainsi que nous le dirons plus loin.

Si l'on dissout du sulfate de cuivre dans une dissolution chaude d'ammoniaque, on obtient une dissolution d'un beau bleu qui abandonne, par le refroidissement, des cristaux d'un bleu foncé dont la composition est représentée par la formule $CuO.SO^3 + 2AzH^3 + HO$.

Si l'on fait digérer de l'oxyde de cuivre hydraté avec une dissolution de sulfate de protoxyde de cuivre, on obtient une poudre verte qui est un sous-sulfate de cuivre hydraté, $CuO.SO^3 + 2CuO + 3HO$. Des sous-sulfates analogues se précipitent quand on décompose incomplétement les dissolutions de sulfate de cuivre par les alcalis.

Le sulfate de cuivre forme avec les sulfates alcalins des sulfates doubles facilement cristallisables. Il donne également des sulfates doubles, mais à proportions variables, avec le sulfate de magnésie, et avec les sulfates de protoxydes de fer, de zinc, de nickel, etc., qui sont tous isomorphes entre eux. Ces sulfates doubles, cristallisés à la température ordinaire, renferment 5 éq. d'eau lorsque le sulfate de cuivre domine; et 7 éq. d'eau, quand, au contraire, l'autre sulfate métallique est en plus grande quantité. Dans les deux cas, ces sulfates sont isomorphes, toutes les fois qu'ils renferment la même quantité d'eau.

Azotate de cuivre.

§ 1048. On prépare ce sel en dissolvant le cuivre dans l'acide azotique étendu. La liqueur, évaporée, donne de beaux cristaux bleus qui renferment 3 ou 6 éq. d'eau, suivant la température à laquelle la cristallisation a eu lieu. L'azotate de cuivre est employé dans la teinture.

Soumis à l'action de la chaleur, l'azotate de cuivre se change d'abord en sous-azotate vert $4CuO.AzO^5$; il se décompose ensuite complétement à une température plus élevée, et il reste du protoxyde de cuivre. On obtient le même sous-azotate en précipitant l'azotate neutre par l'ammoniaque.

Carbonates de cuivre.

§ 1049. Si l'on verse une dissolution de carbonate alcalin dans une dissolution de sulfate de cuivre, on obtient un précipité gélatineux bleu clair, qui se change, au bout de quelque temps en une poudre verte. La composition du précipité vert est représentée par la formule $2CuO.CO^2 + HO$. Le précipité gélatineux bleu ne paraît

en différer qu'en ce qu'il renferme plus d'eau. En faisant bouillir la liqueur avec le précipité, celui-ci se change en une poudre brune qui est du protoxyde de cuivre anhydre. Le carbonate de cuivre vert est employé dans la peinture à l'huile, sous le nom de *vert minéral*.

On trouve dans la nature un hydrocarbonate de cuivre, sous forme de masses concrétionnées vertes. Ces masses sont souvent très-compactes, et d'un volume considérable; on en forme alors des objets d'ornement, tels que vases, fûts de colonnes, dessus de tables et de cheminées : ces objets ont une grande valeur dans le commerce. Le poli met en évidence des veines de nuances différentes. Ces veines sont produites par la structure mamelonnée de la matière, et donnent un très-bel aspect aux surfaces polies. Cet hydrocarbonate est appelé *malachite;* sa formule est $CuO.CO^2 + CuO.HO$. La malachite est assez abondante en Sibérie pour qu'on l'exploite comme minerai de cuivre.

On rencontre dans la nature un autre hydrocarbonate de cuivre qui a pour formule $2CuO.CO^2 + CuO.HO$, et qui forme de beaux cristaux bleus. Cette substance se trouvait en grande abondance dans les mines de Chessy près de Lyon, où on l'a fondue pendant longtemps comme minerai de cuivre. Réduite en poudre fine, elle prend une couleur d'un bleu clair ; on l'emploie à cet état comme matière colorante dans les fabriques de papiers peints, où on lui donne le nom de *bleu de montagne*, ou de *cendres bleues naturelles*. On fabrique en Angleterre, par un procédé tenu secret, des *cendres bleues artificielles* d'une plus belle nuance que le produit naturel.

Arsénite de cuivre.

§ 1050. L'arsénite de cuivre est employé dans la peinture à l'huile, sous le nom de *vert de Scheele*. Pour le préparer, on dissout 3 kil. de carbonate de potasse et 1 kil. d'acide arsénieux dans 14 litres d'eau, et l'on verse cette liqueur, par petites quantités, dans une dissolution bouillante de 3 kil. de sulfate de cuivre dans 40 litres d'eau. On agite continuellement les liqueurs pendant la précipitation. On modifie la nuance de cette couleur en faisant varier les proportions d'acide arsénieux.

Silicates de cuivre.

§ 1051. L'oxyde de cuivre se combine par voie de fusion en toutes proportions avec l'acide silicique, il forme des masses vitreuses

vertes. On rencontre dans la nature un silicate de cuivre cristallisé auquel les minéralogistes ont donné le nom de *dioptase*. La formule de ce minéral est $3CuO.2SiO^3+3HO$.

Acétates de cuivre.

§ 1052. En dissolvant le protoxyde de cuivre dans de l'acide acétique, on obtient une liqueur verte qui, convenablement évaporée à chaud, laisse déposer de beaux cristaux verts ayant pour formule $CuO.C^4H^3O^3+HO$. Ce sel est soluble dans 5 parties d'eau bouillante. On lui donne dans le commerce le nom de *verdet*. On le prépare dans les fabriques en dissolvant dans du vinaigre le sous-acétate de cuivre dont nous indiquerons tout à l'heure la préparation. Lorsque le sel cristallise à une basse température, les cristaux sont bleus et présentent la formule $CuO.C^4H^3O^3+5HO$.

On prépare dans le midi de la France un sous-acétate de cuivre, en laissant oxyder à l'air des plaques de cuivre mouillées avec du vinaigre, ou mises en contact avec du marc de raisin qui éprouve la fermentation acide. A cet effet, on dispose dans des pots de terre, des plaques carrées en cuivre, couches par couches, avec du marc de raisin en fermentation. Au bout de deux ou trois semaines, on retire les plaques, et on les expose à l'action oxydante de l'air, en les mouillant de temps en temps. Les plaques de cuivre se recouvrent ainsi d'une couche bleu verdâtre, que l'on enlève en les raclant. On renouvelle cette opération, jusqu'à ce que les plaques soient entièrement usées. La matière verte a pour formule $CuO.C^4H^3O^3+CuO.HO+5HO$. Si on la traite par l'eau, il se sépare des paillettes cristallines insolubles qui ont pour formule $3CuO.C^4H^3O^3$, et il se dissout un mélange d'acétate neutre $CuO.C^4H^3O^3$ et d'un acétate basique $3CuO.2C^4H^3O^3$.

On prépare à Grenoble un sous-acétate vert de cuivre en exposant, dans des étuves chauffées, des feuilles de cuivre mouillées avec du vinaigre. Cette matière paraît être un mélange des deux sous-acétates $3CuO.2C^4H^3O^3$ et $3CuO.C^4H^3O^3$.

On emploie également dans la peinture à l'huile, sous le nom de *vert de Schweinfurt*, une couleur qui est une combinaison d'acétate et d'arsénite de cuivre, $CuO.C^4H^3O^3+3(2CuO.AsO^3)$. On prépare cette matière en mêlant ensemble les dissolutions bouillantes de poids égaux d'acide arsénieux et d'acétate de cuivre, et maintenant pendant quelque temps à l'ébullition les liqueurs mélangées.

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC LE SOUFRE.

§ 1053. Le cuivre brûle avec une vive incandescence dans la vapeur de soufre (§ 306); il se forme un sulfure de cuivre Cu^2S qui correspond à l'oxyde Cu^2O. Ce sulfure fond plus facilement que le cuivre métallique; il prend une texture cristalline en refroidissant. On rencontre quelquefois ce sulfure, cristallisé en octaèdres réguliers, dans les fourneaux à cuivre. On le prépare dans les laboratoires en chauffant un mélange de 3 parties de soufre et de 8 parties de tournure de cuivre. Il est nécessaire de broyer la matière et de la chauffer de nouveau avec du soufre. Ce sulfure de cuivre existe dans la nature et forme quelquefois de beaux cristaux; il est assez tendre pour qu'on puisse le couper au couteau.

Le sulfure de cuivre CuS, correspondant au protoxyde CuO, ne peut se préparer que par voie humide, en décomposant la dissolution d'un sel de protoxyde de cuivre par l'hydrogène sulfuré, ou par un sulfhydrate. La poudre noire que l'on obtient ainsi s'altère promptement à l'air. Dans les analyses, on est obligé de le laver avec de l'eau à laquelle on ajoute un peu d'acide sulfhydrique. Le sulfure de cuivre CuS abandonne facilement par la chaleur la moitié de son soufre, et se change en sulfure Cu^2S.

On trouve dans la nature des combinaisons, en proportions très-variées, de sulfure de cuivre Cu^2S et de sulfure de fer Fe^2S^3. On donne à ces minéraux les noms de *pyrite cuivreuse*, de *cuivre pyriteux* et de *cuivre panaché*, suivant leurs caractères minéralogiques extérieurs, caractères qui sont en rapport avec leur composition chimique. Ces minéraux sont très-importants, en ce qu'ils sont les minerais de cuivre les plus communs, et fournissent la plus grande partie de ce métal.

COMBINAISON DU CUIVRE AVEC L'ARSENIC.

§ 1054. Le cuivre, chauffé dans la vapeur d'arsenic, se combine facilement avec une petite quantité de ce corps; il devient blanc et très-cassant; mais on n'a pas réussi, jusqu'à présent, a obtenir une combinaison à proportions définies.

COMBINAISON DU CUIVRE AVEC LE PHOSPHORE.

§ 1055. Il se forme un phosphure de cuivre renfermant environ 20 pour 100 de phosphore, quand on chauffe dans de la vapeur de phosphore du cuivre très-divisé. Ce phosphure est gris et très-cassant.

On obtient une combinaison, en proportions définies, de cuivre et de phosphore, Cu^2Ph, en décomposant, à une température peu élevée, le phosphate neutre de cuivre par l'hydrogène. On produit également des phosphures de cuivre par voie humide, en faisant passer un courant de gaz hydrogène phosphoré à travers une dissolution de sulfate de cuivre.

COMBINAISON DU CUIVRE AVEC L'AZOTE.

§ 1056. On obtient un azoture de cuivre ayant pour formule Cu^6Az, en chauffant, à une température de 265°, de l'oxyde de cuivre CuO dans un courant de gaz ammoniac sec. On traite la matière par une dissolution d'ammoniaque qui dissout l'oxyde de cuivre en excès. L'azoture de cuivre se présente sous forme d'une poudre vert foncé qui se décompose facilement par la chaleur, avec une petite explosion.

COMBINAISON DU CUIVRE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 1057. On obtient une combinaison de cuivre avec l'hydrogène en chauffant, à une température de 70°, une dissolution de sulfate de cuivre avec de l'acide hypophosphoreux. L'hydrure de cuivre ainsi obtenu est hydraté ; il forme une poudre d'un brun clair, qui se décompose subitement vers 60° en cuivre métallique, et en gaz hydrogène qui se dégage. L'acide chlorhydrique le décompose ; il se forme du protochlorure de cuivre, et l'hydrogène devient libre.

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC LE CHLORE.

§ 1058. On connaît deux combinaisons du cuivre avec le chlore : la première Cu^2Cl correspond à l'oxydule, la seconde CuCl correspond au protoxyde.

On obtient le *chlorure de cuivre* Cu^2Cl, en faisant bouillir une dissolution de protochlorure de cuivre CuCl avec du cuivre métallique très-divisé. La liqueur change de couleur : de verte elle devient brune, et il se dépose bientôt une poudre cristalline blanche, qui est du chlorure de cuivre Cu^2Cl. On obtient également ce chlorure en décomposant par la chaleur le protochlorure CuCl ; celui-ci abandonne la moitié de son chlore. On peut réduire le protochlorure de cuivre CuCl à l'état de chlorure Cu^2Cl, en versant du protochlorure d'étain dans une dissolution de protochlorure de cuivre. La décomposition a lieu à froid ; on ajoute, à la liqueur, de l'acide chlorhydrique qui

empêche la précipitation de l'oxyde d'étain. On obtient le chlorure Cu^2Cl cristallisé en petits tétraèdres, en le dissolvant à chaud dans de l'acide chlorhydrique ; le chlorure se dépose pendant le refroidissement de la liqueur.

Le chlorure de cuivre Cu^2Cl fond à la température de 400° environ, et se volatilise à la chaleur rouge. Il est très-peu soluble dans l'eau, mais il se dissout en quantité plus considérable dans l'acide chlorhydrique, et surtout dans l'ammoniaque. Il s'altère promptement à l'air, et se change en une poudre verte qui est une combinaison d'oxyde de cuivre hydraté CuO et de protochlorure CuCl. Par suite de l'affinité de ce corps pour l'oxygène, on s'en sert souvent dans les analyses eudiométriques ; on l'emploie ordinairement en dissolution dans l'ammoniaque.

Le *chlorure de cuivre* CuCl s'obtient en dissolvant le protoxyde de cuivre CuO dans l'acide chlorhydrique, ou en dissolvant le cuivre métallique dans l'eau régale. Ce chlorure est très-soluble dans l'eau. Il cristallise par le refroidissement d'une dissolution concentrée, sous forme de longues aiguilles d'un bleu verdâtre qui ont pour formule CuCl + 2HO.

On prépare ce chlorure à l'état anhydre en chauffant légèrement le cuivre dans un excès de chlore. On obtient ainsi un composé d'un brun jaune, qui dégage du chlore lorsqu'on le chauffe au rouge sombre, et se change en chlorure Cu^2Cl. Ce chlorure se dissout facilement dans l'alcool, et lui communique la propriété de brûler avec une belle flamme verte.

Dosage du cuivre; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 1059. On dose le cuivre, soit à l'état de protoxyde anhydre CuO, soit à l'état de cuivre métallique. Lorsque le cuivre existe seul dans une liqueur, on le précipite par la potasse caustique. Il est bon de porter la liqueur à l'ébullition, parce que l'hydrate de protoxyde de cuivre se change alors en oxyde anhydre qui est plus facile à laver ; on pèse cet oxyde après l'avoir calciné au contact de l'air. Souvent, on précipite le cuivre à l'état métallique par une lame de fer ou de zinc ; si l'on veut le peser à cet état, il faut le laver rapidement avec de l'eau bouillante et le sécher à l'abri du contact de l'air, parce qu'il absorbe promptement l'oxygène de l'air. On précipite souvent le cuivre de ses dissolutions par le gaz sulfhydrique ; il faut laver le précipité avec une eau chargée d'acide sulfhydrique, griller le filtre sur lequel on a recueilli la matière, et dissoudre le tout dans l'eau

régale. On précipite ensuite le cuivre de cette dissolution par la potasse caustique.

On dose très-exactement le cuivre par le procédé suivant, utilisable dans l'analyse d'un grand nombre de substances cuivreuses.

La substance étant en dissolution dans un acide, on y ajoute un excès d'ammoniaque, qui redissout l'oxyde de cuivre en formant une dissolution bleue, remarquable par son grand pouvoir colorant. On verse dans cette liqueur une dissolution titrée de sulfure de sodium, contenue dans une burette graduée. Le cuivre se précipite à l'état d'un oxysulfure de cuivre ayant pour formule CuO.5CuS. En opérant avec précaution, on peut saisir exactement le moment où le cuivre est entièrement précipité ; c'est celui où la liqueur se décolore. Il est facile de calculer la quantité de cuivre précipité, d'après le volume de la dissolution titrée de sulfure de sodium, en supposant toutefois qu'il n'existe pas dans la liqueur d'autres substances, précipitables par le sulfure alcalin.

Pour titrer la dissolution de sulfure de sodium, on dissout 1 gr. de cuivre pur dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique ; on y verse 50 gr. environ d'une dissolution concentrée d'ammoniaque, et l'on chauffe légèrement pour dissoudre complétement le précipité. On verse ensuite dans cette liqueur, qui est colorée en bleu foncé, la dissolution de sulfure de sodium dont on a mesuré le volume initial sur la division de la burette qui la contient. Lorsque la liqueur ne possède plus qu'une coloration bleue très-faible, on agite plusieurs fois le matras, et on le laisse reposer quelques instants. On n'ajoute plus alors la dissolution de sulfure de sodium que goutte à goutte, afin de saisir très-exactement le moment où la liqueur se décolore complétement, et l'on prend note, sur la division de la burette, du volume de la dissolution versée. Supposons que ce volume soit représenté par $137^{D},5$, nous en conclurons que $137^{D},5$ de la dissolution de sulfure de sodium correspond à $1^{gr},000$ de cuivre métallique. Par suite, si, pour obtenir la décoloration d'une liqueur cuivreuse ammoniacale, il a fallu ajouter $97^{D},5$ de la dissolution de sulfure de sodium, on en conclura que cette dissolution renfermait $\frac{97,5}{137,5}$. $1^{gr},000$ ou $0^{gr},709$ de cuivre métallique.

Cette méthode peut être appliquée à des dissolutions qui renferment, avec le cuivre, d'autres métaux ; l'expérience a montré qu'elle donnait des résultats exacts lors même que la liqueur contient du fer, du zinc, du cadmium, de l'étain, du plomb ou de l'antimoine. Cela tient à ce que le sulfure alcalin ne commence à réagir sur ces métaux qu'après que le cuivre a été complétement précipité à l'état d'oxysulfure. Il est indispensable néanmoins de veiller à ce que le

fer soit à l'état de sesquioxyde; car le protoxyde de fer troublerait les résultats. Il n'est pas nécessaire de séparer par filtration le dépôt que donnent plusieurs de ces métaux au moment où l'on ajoute l'excès d'ammoniaque; cela n'est utile que si le dépôt est très-abondant, parce qu'alors il empêche de distinguer la couleur de la liqueur.

Le procédé de dosage que nous venons de décrire devient inexact lorsque la liqueur renferme du cobalt, du nickel, du mercure ou de l'argent. La présence de l'argent peut être facilement évitée, puisqu'il suffit d'ajouter à la dissolution nitrique quelques gouttes d'acide chlorhydrique; elles séparent l'argent à l'état de chlorure insoluble.

§ 1060. On isole facilement le cuivre des métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux, du manganèse, du fer, du chrôme, du cobalt, du nichel, du zinc, du titane et de l'uranium, au moyen de l'hydrogène sulfuré, que l'on fait passer à travers la liqueur rendue acide par de l'acide chlorhydrique. Le cuivre se précipite seul à l'état de sulfure.

On sépare le cuivre du cadmium; du bismuth et du plomb, lorsque les métaux sont dissous dans l'acide azotique, en versant dans la liqueur un excès de carbonate d'ammoniaque qui ne dissout que le cuivre. Le même procédé peut être employé pour séparer le cuivre de l'alumine, du sesquioxyde de fer et du sesquioxyde de chrôme; mais il donne des résultats moins précis que la précipitation par l'hydrogène sulfuré. La meilleure manière de séparer le cuivre du plomb est, après avoir dissous les métaux dans l'acide azotique, d'y ajouter de l'acide sulfurique, et d'évaporer à sec pour chasser l'excès d'acide sulfurique. On mouille le résidu avec un peu d'acide azotique, et l'on reprend par l'eau qui laisse le plomb à l'état de sulfate.

On sépare le cuivre de l'étain en traitant ces métaux par l'acide azotique; on évapore complétement à sec, on arrose le résidu avec un peu d'acide azotique, et l'on reprend par l'eau; l'étain reste alors à l'état d'acide stannique. Le même procédé peut servir à séparer le cuivre de l'antimoine; mais il donne des résultats moins précis parce qu'il se dissout toujours un peu d'antimoine. Il vaut mieux, après avoir dissous les métaux par l'eau régale, saturer la dissolution par l'ammoniaque, et y verser un excès de sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout le sulfure d'antimoine. Le même procédé peut servir pour séparer le cuivre de l'étain et de l'arsenic.

MÉTALLURGIE DU CUIVRE.

§ 1061. Le cuivre se trouve dans la nature, principalement à l'état de sulfure, mais ce sulfure est rarement isolé; il est ordinairement combiné avec le sulfure de fer et constitue les pyrites cuivreuses $Cu^2S+Fe^2S^3$. Le plus souvent même, la pyrite cuivreuse est mêlée, en proportions plus ou moins considérables, avec des pyrites de fer FeS^2; de sorte que les minerais les plus communs du cuivre sont des mélanges en proportions très-variables de sulfure de fer et de cuivre. On rencontre souvent aussi, avec la pyrite cuivreuse, les *cuivres panachés* $2Cu^2S+FeS$, les *fahlerz* ou *cuivre gris*, qui sont des sulfures doubles d'antimoine et de cuivre, et les *bournonites*, qui sont des sulfures multiples d'antimoine, de cuivre et de plomb. Ces derniers minéraux sont importants, en ce qu'ils sont ordinairement riches en argent. Tous ces minéraux se trouvent dans des filons qui traversent les terrains anciens. Auprès de ces filons primitifs, on trouve souvent des gisements de minerais cuivreux, provenant évidemment des altérations que le minerai du filon a éprouvées sous l'influence des eaux. Les eaux qui ont traversé lentement des terrains cuivreux renferment ordinairement du sulfate de cuivre. Si ces eaux suintent ensuite dans des terrains calcaires, ou si elles séjournent dans des cavités, au milieu des roches calcaires, il se forme du sulfate de chaux qui est emporté par les eaux, et du carbonate de cuivre se dépose. Si cette réaction se fait à une température élevée, il ne se dépose plus de carbonate de cuivre, mais de l'oxyde de cuivre. Enfin, s'il y a en présence des matières organiques, le sulfate de cuivre peut être réduit, soit à l'état de sulfure de cuivre, soit à l'état métallique. On explique ainsi les amas de carbonate et d'oxyde de cuivre que l'on rencontre fréquemment auprès des filons de pyrite cuivreuse, et l'origine des petits cristaux de sulfure de cuivre qui sont disséminés au milieu de certaines roches schisteuses, imprégnées de bitume, et renfermant beaucoup de débris de matières organiques. Les géologues expliquent de cette manière la formation de la pyrite cuivreuse qui se trouve disséminée en petits cristaux au milieu du schiste bitumineux, rempli d'empreintes de poissons, qui forme le fond d'un bassin très-étendu de terrains secondaires dans le Mansfeld, au nord de l'Allemagne.

On rencontre aussi quelquefois des amas plus ou moins considérables de cuivre oxydulé Cu^2O, qui donnent un minerai de cuivre très-riche. Le Pérou et le Chili en possèdent des mines très-importantes. Les principaux gisements de minerais cuivreux de l'Europe sont ceux du comté de Cornouailles en Angleterre, du Mansfeld et

du Rammelsberg dans le nord de l'Allemagne, de la Suède, de la Norwége, des monts Ourals et Altaï, en Russie. On a exploité aussi avec avantage, pendant un certain nombre d'années, un beau gisement d'oxyde et de carbonate de cuivre à Chessy près de Lyon; mais cette mine paraît aujourd'hui épuisée.

§ 1062. Les minerais de cuivre oxydé et carbonaté sont d'un traitement métallurgique très-facile. Il suffit de les fondre au contact du charbon, dans des fourneaux à cuve, avec des scories plus ou moins siliceuses. On obtient ainsi un cuivre impur, appelé *cuivre noir*, qui n'a besoin pour donner du cuivre marchand que d'être soumis à un raffinage.

§ 1063. Les minerais sulfurés exigent un traitement beaucoup plus complexe. On les soumet d'abord à plusieurs grillages préliminaires, afin de transformer une portion considérable des sulfures en oxydes; puis on fond les minerais grillés dans des fourneaux à cuve, ou dans des fours à réverbère, avec addition de scories et d'autres fondants si le minerai ne renferme pas par lui-même une proportion convenable de silicates. Le cuivre a plus d'affinité pour le soufre que le fer; ce dernier métal possède, au contraire, une plus grande affinité pour l'oxygène, surtout en présence de l'acide silicique. L'oxyde de cuivre qui s'est formé pendant le grillage, passe en entier à l'état de sulfure, en enlevant le soufre au sulfure de fer qui restait dans la matière grillée. Il se forme une scorie, qui renferme la plus grande partie du fer de la pyrite cuivreuse, et un sulfure de fer et de cuivre, la *matte cuivreuse*, qui contient la presque totalité du sulfure de cuivre de la pyrite, et une proportion de sulfure de fer beaucoup moindre. Cette matte est, par conséquent, un minerai sulfuré de cuivre, beaucoup plus riche en cuivre que la pyrite primitive. On la soumet à de nouveaux grillages; puis on la fond avec des scories siliceuses, et souvent avec des minerais de cuivre oxydés, quand on en a à sa disposition. Ce travail donne une nouvelle scorie, renfermant une grande partie du fer de la première matte, et une seconde matte cuivreuse, plus riche encore en cuivre que la première. On répète ces traitements jusqu'à ce que l'on obtienne un cuivre impur, le *cuivre noir*, une dernière matte cuivreuse et des scories. Cette dernière matte cuivreuse est alors soumise à des opérations semblables, ou ajoutée au traitement de la matte précédente, de sorte que le produit définitif est le cuivre noir, que l'on soumet au raffinage. Nous donnerons des exemples de ce traitement métallurgique tel qu'il est exécuté dans quelques-unes des usines les plus importantes de l'Europe.

§ 1064. A Fahlun, en Suède, le minerai principal est de la pyrite

cuivreuse, intimement mêlée à de la pyrite de fer et accompagnée d'une gangue quartzeuse. Les minerais pyriteux sont soumis à un grillage ; on les mêle ensuite avec des minerais quartzeux, dans la proportion de 2 parties de minerai pyriteux et de 1 partie de minerai quartzeux, et l'on y ajoute de 10 à 30 pour 100 de scories provenant d'une fonte précédente de minerai. On fond ce mélange dans un fourneau à cuve, de 3 mètres environ de hauteur, et l'on en retire une matte composée de sulfure de fer Fe^2S et de sulfure de cuivre Cu^2S, et une scorie qui doit présenter à peu près la composition du bisilicate de fer, $FeO.2SiO^3$. La matte renferme de 8 à 12 pour 100 de cuivre; elle est soumise à 4 grillages successifs qui enlèvent presque complétement le soufre, et laissent les métaux à l'état d'oxydes. On fond les mattes grillées dans des fourneaux à cuve, semblables à ceux qui servent à la fonte des minerais grillés ; on ajoute du quartz, des minerais oxydés quartzeux, ou des minerais sulfurés quartzeux qui ont été soumis à un grillage préliminaire. Cette fonte donne du cuivre noir, un peu de matte cuivreuse, et des scories qui sont principalement des silicates simples de fer, $FeO.SiO^3$. La matte cuivreuse est traitée comme la première matte provenant de la fonte des minerais, et le cuivre noir est soumis à un raffinage, que nous décrirons bientôt.

§ 1065. Les minerais cuivreux du Mansfeld sont des schistes argileux, renfermant de la pyrite disséminée en petits cristaux ; leur teneur en cuivre est très-variable ; ils sont fortement imprégnés de bitume. Pour les griller on les dispose en tas sur un lit de bois. Le grillage est très-facile et consomme peu de combustible, car le feu est entretenu par la combustion du bitume dont le schiste est imprégné. On ajoute au schiste grillé 5 à 8 pour 100 de spath fluor, des scories un peu riches en cuivre, provenant des opérations subséquentes, et souvent, de petites quantités de schistes cuivreux renfermant du carbonate de chaux. On fond le mélange dans des fourneaux à cuve de 5 à 6 mètres de hauteur, chauffés au coke. La figure 558 représente une coupe verticale du fourneau passant par l'une des tuyères, la figure 557 en représente la vue antérieure (on a supprimé la poitrine du fourneau pour faire voir l'intérieur de la cuve). La partie inférieure de la cuve du fourneau est construite avec des pierres de grès quartzeux; la partie supérieure est en briques. Le fourneau porte deux tuyères, placées sur une même face du fourneau comme dans la figure 559, ou sur les deux faces latérales opposées de la cuve. Au bas de la poitrine du fourneau, se trouvent deux ouvertures o, o', que l'on ouvre alternativement pour faire couler au dehors les produits liquides. Ces ouvertures commu-

niquent, au moyen de rigoles, avec deux grands creusets extérieurs C, C'. Le fondeur laisse former au-devant des tuyères un nez de 0^{m},2 de longueur. Le combustible et le minerai sont chargés couche par couche. Les fourneaux sont surmontés de cheminées, de 12 à 15 mètres de hauteur, qui portent la fumée et les vapeurs vers les parties élevées de l'atmosphère. Les mattes et les scories coulent

Fig. 557.

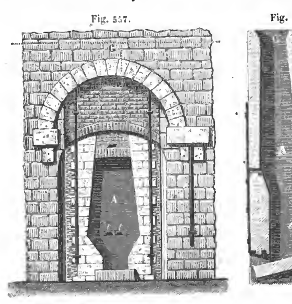
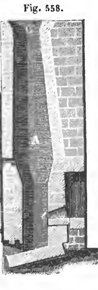


Fig. 558.



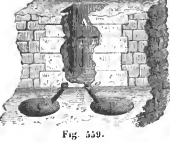


Fig. 559.

constamment hors du fourneau; elles se rendent dans un des bassins de réception C; l'ouverture o', qui correspond au bassin C', restant bouchée. Lorsque le creuset C est plein, on débouche l'ouverture o', et on reçoit les matières dans le second bassin C'. On procède immédiatement à l'enlèvement des produits du bassin C. On moule ordinairement les scories en grosses briques qui servent pour les constructions dans le pays. On enlève les mattes, sous forme de disques, à mesure qu'elles se solidifient à leur surface. Le creuset C étant vide, lorsque le creuset C' se trouve rempli, on y recueille de nouveau les matières qui coulent du fourneau.

La matte ne forme guère que le $\frac{1}{10}$ du poids des minerais soumis à la fonte; elle se compose de sulfure de fer FeS et de sulfure de cuivre Cu^2S. Sa richesse en cuivre varie de 20 à 60 pour 100, suivant la nature du minerai. Lorsque cette matte ne renferme que de 20 à 30 pour 100 de cuivre, on la soumet à 3 grillages successifs sur des lits de bois, et on la repasse de nouveau au fourneau, avec addition d'une certaine quantité de scories provenant de la fonte des minerais. On choisit pour cela les scories qui recouvraient immédiatement la matte dans les bassins de réception, et qui sont plus riches que les scories superficielles. On obtient ainsi une nouvelle matte, présentant la même teneur en cuivre que celle qui provient de la fonte des minerais riches.

§ 1066. Les mattes riches sont soumises à 6 grillages successifs sur des lits de bois. Le grillage a lieu dans des petites stalles (fig. 560), formées par 3 murs en maçonnerie, percées de quelques ouvertures *o*, qui facilitent le tirage; on bâtit ordinairement, en pierres sèches, un quatrième mur qui ferme la stalle et maintient le tas de minerai. La matte qui a été grillée dans la première stalle subit son second grillage dans la stalle n° 2, et, ainsi de suite, jusqu'à ce qu'elle arrive à la stalle n° 6. Il se forme, pendant ce grillage, une quantité considérable de sulfate de cuivre; on l'enlève par des lavages, parce qu'on en trouve un placement avantageux dans le commerce. A partir du troisième grillage, les mattes sont lessivées, après chaque grillage, dans de grandes caisses en bois, placées en cascade les unes au-dessus des autres. On emploie un système de lavage méthodique (§ 447), tel que les eaux qui sortent de la dernière caisse soient presque saturées, et donnent promptement des cristaux quand on les soumet à l'évaporation au feu dans des chaudières en plomb.

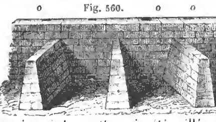


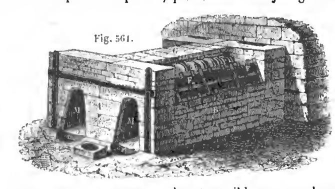
Fig. 560.

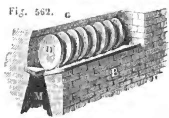
La matte grillée est fondue dans un fourneau à cuve semblable à celui dans lequel on fond les minerais, mais plus petit. On ajoute des scories, destinées à se combiner avec l'oxyde de fer de la matte. Cette fonte donne du cuivre noir, une matte et des scories. La matte est fort riche en cuivre; on l'ajoute aux secondes mattes les plus riches résultant du traitement précédent. Quant au cuivre noir, on l'enlève sous forme de disques; à cet effet, on verse sur la matière fondue un peu d'eau qui solidifie la couche superficielle. Le cuivre

noir renferme environ 95 pour 100 de cuivre, 3 à 4 de fer, 1 pour 100 environ de soufre, et de petites quantités d'argent et d'antimoine.

§ 1067. Les minerais cuivreux renferment souvent une assez forte proportion d'argent pour qu'il y ait grand avantage à l'extraire. Cette opération se pratique, tantôt sur le cuivre noir, tantôt sur les dernières mattes grillées. Le traitement du cuivre noir pour argent se fait par la méthode de la *liquation*, celui des mattes se fait par l'*amalgamation*. Le principe de la liquation est le suivant : si l'on fond, dans un fourneau à manche, du cuivre et du plomb, les deux métaux s'allient ensemble ; et, si l'on refroidit brusquement l'alliage fondu, au moment où il coule hors du fourneau, les métaux restent intimement mélangés. Mais, si on réchauffe progressivement l'alliage solide, ou si on laisse refroidir très-lentement l'alliage fondu, les deux métaux se séparent : le plomb retient tout l'argent qui existait primitivement dans le cuivre, et ce dernier métal reste seulement combiné avec une certaine quantité de plomb. Le plomb donne son argent par coupellation, et le cuivre impur est soumis à un raffinage.

On fond, dans un petit fourneau à manche, 3 parties de cuivre noir et 10 à 12 parties de plomb, que l'on choisit déjà argentifère si


Fig. 561.


Fig. 562.

cela est possible ; on remplace souvent le plomb métallique par des litharges riches en argent. On reçoit l'alliage fondu dans des moules en fonte qui le refroidissent brusquement et lui donnent la forme de disques. Ces disques sont chauffés sur l'*aire de liquation*. Cette aire consiste en deux plaques de fonte (fig. 561 et 562) légèrement inclinées, laissant entre elles un petit intervalle qui se trouve au-dessus

d'un espace vide M, ménagé dans la maçonnerie B qui supporte les plaques de fonte. On place les disques D perpendiculairement sur les plaques de fonte, en les maintenant écartés au moyen de coins en bois, et on ferme la paroi ouverte de l'aire par des plaques de tôle F, F. On verse du charbon de bois entre les disques, et l'on retire les coins de bois. Quand cela est fait, on place, dans l'espace vide M, du bois auquel on met le feu ; le tirage est activé par de petites cheminées o, ménagées dans le massif de l'aire. A mesure que la température s'élève, le plomb fond et se rend dans un creuset extérieur c, par une rigole a pratiquée sur le sol de l'espace M. A mesure que ce creuset se remplit, on puise le plomb avec une cuiller, et on le verse dans un moule en fonte e, qui lui donne la forme de pains lenticulaires. Le cuivre, allié encore avec une certaine quantité de plomb, reste sur l'aire, sous forme de masses spongieuses à demi fondues. Le plomb qui s'est séparé par liquation renferme la presque totalité de l'argent ; on l'en sépare par une coupellation.

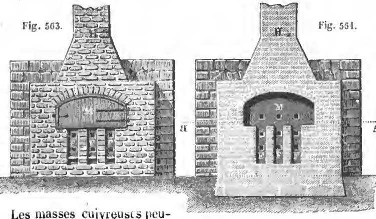


Fig. 563. Fig. 564.

Les masses cuivreuses peuvent encore donner une certaine quantité de plomb argentifère si on les soumet à une température plus élevée. A cet effet, on les chauffe dans un four particulier, appelé *four de ressuage*. La figure 564 représente une coupe verticale de ce four, faite par la ligne CD du plan (fig. 565). La figure 565 en montre une section horizontale faite à la hauteur de la ligne AB

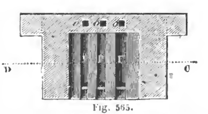


Fig. 565.

(fig. 564). Enfin, la figure 563 en montre une vue antérieure. Le masses cuivreuses sont chargées sur la sole du four, au-dessus des couloirs F, F, que l'on remplit de bois. On ferme ensuite la porte du four, après avoir mis le feu au combustible. Le tirage est activé par les petits ouvreaux o, o, qui débouchent dans une cheminée H. Une nouvelle quantité de plomb se sépare par la liquation; mais, comme l'air dans le four est très-oxydant, la plus grande partie de ce plomb se change en litharge qui tombe au fond des couloirs F. Une petite quantité de cuivre s'oxyde également, et cet oxyde reste dissous dans a litharge. On obtient donc, sur la sole, du cuivre noir qui a perdu la plus grande partie du plomb et de l'argent qu'il retenait encore, et des litharges argentifères et riches en cuivre, que l'on ajoute, comme matière plombeuse, dans le fourneau à manche où l'on fond le cuivre noir avec le plomb pour préparer les disques à liquater.

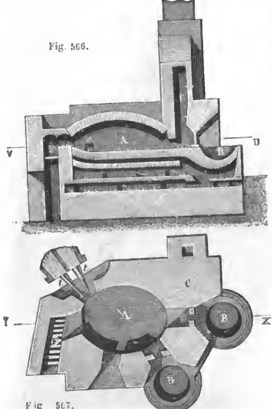


Fig. 566.

Fig. 567.

§ 1068. Le cuivre noir provenant de la liquation est soumis au raffinage dans un four à réverbère, qui ressemble à un fourneau de coupellation. La figure 566 en représente une section verticale, faite par la ligne YX du plan (fig. 567). La figure 567 en montre une coupe horizontale suivant la ligne VU de la figure 566. On brûle du bois sur la grille F, la flamme se répand dans le four A, et passe de là dans la cheminée C.

Le cuivre à raffiner est placé sur la sole du four, formée par de la brasque fortement tassée au pilon. Le chargement se fait par l'ouverture D, que l'on ferme ensuite avec une porte. Lorsque le métal est fondu, on fait constamment souffler, à la surface du bain, le vent de deux tuyères *t*, dont les buses sont munies de *papillons* qui rompent le vent et l'étalent sur toute la surface du bain. Sous l'influence de cette action oxydante, le soufre, le plomb, le fer s'oxydent les premiers; il se forme des scories et des crasses, que l'on enlève par la porte A. Au bout d'un certain temps, le cuivre a perdu ses métaux étrangers; il se forme des scories rouges, très-riches en oxydule de cuivre Cu^2O. L'ouvrier juge de la marche du raffinage, en plongeant de temps en temps une tige de fer dans le bain métallique; il en retire un dé de cuivre, et le frappe au marteau pour juger de ses qualités physiques. Lorsque le raffinage est achevé, il fait couler le métal dans les bassins extérieurs B, B', verse un peu d'eau à la surface pour solidifier la couche superficielle; il enlève celle-ci immédiatement sous forme d'un disque bulleux, d'un beau rouge, et continue ainsi, successivement, jusqu'à ce qu'il ait enlevé tout le cuivre. Ces disques métalliques portent le nom de *rosettes*. Le cuivre n'y est pas à l'état malléable; sa malléabilité est détruite par une petite quantité d'oxyde de cuivre Cu^2O, qu'il renferme en dissolution.

On fait souvent subir ce raffinage au cuivre noir, avant de le soumettre à la liquation; mais on le pousse moins loin, et l'on fait couler le cuivre noir, en partie raffiné, dans de l'eau froide qui le réduit en grenailles. Ces grenailles sont fondues avec les matières plombeuses dans le fourneau à manche, pour préparer les pains à liquater. On obtient ainsi des alliages de cuivre et de plomb plus homogènes que lorsqu'on fond le cuivre noir en disques avec le plomb. Après la liquation et le ressuage, la matière cuivreuse est soumise au raffinage au petit foyer, que nous décrirons plus bas.

Le traitement des mattes cuivreuses, par *amalgamation*, sera décrit à l'occasion de la métallurgie de l'argent.

§ 1069. Lorsque le cuivre noir ne renferme pas d'argent, on ne le soumet pas à la liquation; et l'on procède le plus souvent à son affinage dans un petit foyer. Ce foyer est représenté en coupe verticale par la figure 568; la figure 569 en montre une vue perspective. Il se compose d'un creuset hémisphérique C de $0^m,2$ environ de rayon, garni intérieurement d'une brasque formée par 2 parties de charbon et 1 partie d'argile. Il est environné d'un rebord muni d'une ouverture A fermée par une porte, et dont le but est de maintenir plus facilement les charbons. Lorsque le creuset vient d'être réparé,

on commence par le sécher pendant plusieurs heures, en le remplissant de charbons allumés, puis on le remplit de charbons frais, on place des morceaux de cuivre noir sur le côté opposé à la tuyère T, et l'on donne le vent. Lorsque cette première quantité de cuivre noir est fondue, on en ajoute successivement de nouvelles, en ayant soin de maintenir le fourneau plein de charbon. Un trou de coulée *ii'* donne issue aux scories qui se produisent pendant le raffinage. Il se dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs blanches d'oxyde d'antimoine, quand ce métal existe dans le cuivre noir; les premières scories renferment beaucoup d'oxyde de fer; elles ont une couleur verdâtre; les suivantes sont colorées en rouge foncé, et très-riches en oxyde de cuivre. Lorsque l'ouvrier a fondu succes-

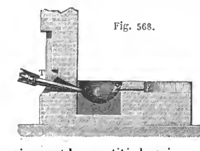


Fig. 568.

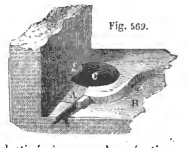


Fig. 569.

sivement la quantité de cuivre noir destinée à une seule opération, il prend de temps en temps un dé de cuivre, à l'extrémité d'une tige de fer, et il juge de la marche de l'opération d'après l'aspect du métal. Lorsqu'il reconnaît que l'affinage est terminé, il arrête le vent, jette un seau d'eau sur le foyer, retire les charbons, découvre la surface du bain métallique, enlève avec son ringard les scories qui surnagent le métal, et, lorsque sa surface est bien nettoyée, il y verse une peu d'eau pour coaguler la couche superficielle, et l'enlève immédiatement sous forme de rosette. On jette de nouveau de l'eau, et on enlève une seconde rosette; et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on ait enlevé complétement le métal. Le raffinage dure ordinairement 2 heures; il donne un déchet d'environ 25 pour 100 sur le cuivre noir, et fournit de 75 à 100 kil. de cuivre rosette.

§ 1070. Le cuivre rosette ne présente pas la malléabilité que nous trouvons dans le cuivre travaillé du commerce. Pour la lui donner, il faut le soumettre à une dernière opération qui est très-délicate, et demande à être faite par un ouvrier très-exercé. En général, cette opération ne s'exécute pas dans les usines à cuivre, on y amène seulement le métal à l'état de rosettes; ce sont les ateliers où l'on travaille le cuivre qui la pratiquent. Les rosettes sont refondues

dans un petit foyer, semblable en tout à celui des figures 568 et 569, qui sert au raffinage du cuivre noir, et, lorsque le métal fondu s'est rendu dans le creuset, on le recouvre de petits charbons; au bout de quelque temps, tout l'oxydule de cuivre est réduit, et le métal a acquis sa plus grande malléabilité. Mais, si l'ouvrier ne saisit pas exactement ce moment, le métal perd de nouveau sa malléabilité en se combinant avec une petite quantité de carbone. Quand cette circonstance se présente (ce que le raffineur reconnaît facilement aux petits dés d'épreuve qu'il retire de temps en temps), il découvre le métal, et laisse agir pendant quelques instants le vent de la tuyère sur la surface du bain. Il répète ces opérations, jusqu'à ce qu'il ait atteint le moment convenable. L'habileté de l'ouvrier consiste à saisir ce moment le plus tôt possible, parce que s'il prolonge l'affinage les déchets augmentent beaucoup. Le métal purifié est coulé dans des lingotières, ou dans des moules où il reçoit différentes formes.

§ 1071. L'Angleterre fabrique, à elle seule, plus de la moitié du cuivre consommé dans le monde. Les mines de cuivre les plus importantes sont dans les comtés de Devon et de Cornouailles; les principales usines à cuivre sont celles du pays de Galles; ces usines fondent, en outre, beaucoup de minerais étrangers, provenant du Chili, du Pérou, de l'île de Cuba, de la Nouvelle-Zélande, de la Norvége, etc.

On peut diviser les minerais fondus dans les usines du pays de Galles en plusieurs classes, sous le rapport de leur teneur en cuivre et de leur composition chimique :

1re classe. — Pyrites cuivreuses, mélangées d'une grande proportion de pyrite de fer, et renfermant très-peu de matières cuivreuses oxydées. La gangue est formée par du quartz et des matières terreuses. Leur teneur varie de 3 à 15 pour 100.

2e classe. — Pyrites cuivreuses, présentant la même composition minérale que celles de la classe précédente, mais renfermant plus de cuivre. Leur teneur varie de 15 à 25 pour 100.

3e classe. — Pyrites cuivreuses, renfermant très-peu de pyrite de fer et de substances nuisibles à la qualité du cuivre, mais une plus forte proportion de matières cuivreuses oxydées. Leur gangue est essentiellement quartzeuse. Ils renferment de 12 à 20 pour 100 de cuivre.

4e classe. — Minerais, composés principalement de substances cuivreuses oxydées, mêlées de cuivre pyriteux et de cuivre panaché. Leur gangue est quartzeuse. La teneur en cuivre varie de 25 à 45 pour 100.

5ᵉ classe. — Minerais oxydés très-riches, exempts de sulfures et de substances nuisibles. Leur gangue est quartzeuse. Ils renferment de 60 à 80 pour 100 de cuivre, à l'état de cuivre natif et de cuivre oxydulé ou carbonaté. Ces minerais de choix proviennent principalement du Chili.

§ 1072. Le traitement métallurgique commence sur les minerais

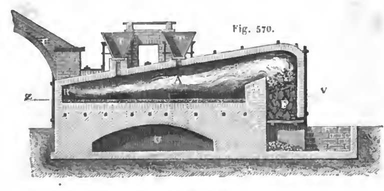


Fig. 570.

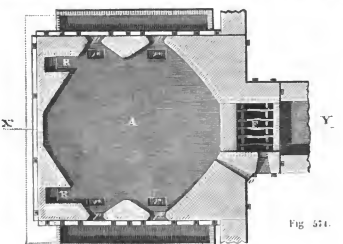


Fig. 571.

de la 1ʳᵉ classe; on les soumet à un grillage, dans de grands fourneaux à réverbère. La figure 571 représente une coupe horizontale de l'un de ces fours; la figure 570 en représente une section verticale faite par la ligne XY du plan. La sole de ce four a 7 mètres de long et 7 mètres de large; elle est formée par des briques réfractaires. La voûte s'abaisse rapidement depuis la chauffe F jusqu'au

rampant R, qui amène les gaz dans une haute cheminée. Quatre portes *p*, placées sur les deux faces latérales du four, servent au travail des ouvriers. Une ouverture *o*, située près du pont ou *autel*, sert à l'introduction d'une quantité convenable d'air frais destiné au grillage, et qu'on peut régler à l'aide d'un registre. La sole est percée de quatre ouvertures rectangulaires *r*, qui se trouvent immédiatement contre les portes de travail; elles servent au déchargement des matières grillées, et sont bouchées, pendant le grillage, par des plaques en fonte. La voûte du four porte deux grandes trémies T en tôle, dans lesquelles on place le minerai qui doit être soumis au grillage. Ces trémies sont munies de registres qu'il suffit d'ouvrir pour faire tomber les matières sur la sole.

Le combustible que l'on brûle pour le grillage et le fondage, est l'anthracite menu du pays de Galles, mais, comme il brûle difficilement et sans flamme, et se réduit en poussière sous l'influence de la chaleur, il ne peut donner, lorsqu'on le brûle à la manière ordinaire, la flamme nécessaire pour chauffer, dans toute son étendue, un four à réverbère de 7 metres de longueur. De plus, il ne peut être brûlé sur des grilles ordinaires, parce qu'il les traverserait trop facilement, ou en boucherait complétement les interstices. On a remédié à ces inconvénients par un artifice très-ingénieux, qui constitue, pour ainsi dire, une combustion distincte de celle qui a lieu ordinairement dans les fourneaux à réverbère. L'anthracite laisse, en brûlant, une cendre qui, à une haute température, éprouve une fusion pâteuse, et constitue une scorie vitreuse. C'est avec cette scorie que les chauffeurs façonnent une espèce de grille terreuse, supportée seulement par quelques barreaux de fer très-écartés. Des fragments plus ou moins considérables et fendillés de cette scorie sont placés sur les barreaux, et forment une couche de $0^m,3$ à $0^m,4$ d'épaisseur. Les cendres du combustible qui brûle sur ce support s'agglomèrent à mesure qu'elles se séparent, et forment une matière scoriacée, empâtant de nombreux fragments de charbon. Lorsque cette scorie, par suite de l'accumulation de nouvelles cendres, se trouve plus éloignée de la source de chaleur, elle se refroidit et se fendille dans tous les sens. Il se forme ainsi de nouveaux interstices, assez larges pour laisser passer le courant d'air nécessaire à la combustion, mais point assez pour laisser filtrer le combustible pulvérulent. Le chauffeur s'arrange de manière que le support scoriacé n'ait jamais que la hauteur convenable; quant il devient trop haut, il fait tomber les couches inférieures à travers la grille.

On ajoute à l'anthracite environ $\frac{1}{4}$ de son poids de houille grasse menue, qui, en se collant à l'anthracite et se boursouflant par la

chaleur, maintient dans la masse de combustible une porosité convenable. La couche d'anthracite a environ 0m,3 d'épaisseur au-dessus de son support de scorie. L'air traverse cette couche en une foule de points; son oxygène se change entièrement en oxyde de carbone, et ce gaz mêlé au gaz azote s'étale dans le four. Il brûle aux dépens de l'oxygène de l'air froid qui s'introduit par l'ouverture o et par des petits trous ménagés dans les portes de travail; de sorte que tout le laboratoire du four se trouve rempli d'une longue flamme de gaz oxyde de carbone, qui brûle au contact d'une nappe d'air renfermant un excès d'oxygène. La nappe d'air s'étale nécessairement sur la sole, parce que l'air entre par des ouvertures qui en sont très-rapprochées.

Le minerai étalé sur la sole se trouve donc constamment plongé dans une nappe d'air oxydant, à proximité d'une masse, en quelque sorte parallèle, de gaz combustible qui brûle lentement par sa surface inférieure, et développe la chaleur nécessaire au grillage. L'élaboration d'une charge de minerai commence, sans aucun chômage du fourneau, aussitôt que la charge précédente en a été retirée. Chaque charge pèse 3500 kilogr.; on l'introduit en ouvrant les registres des trémies dans lesquelles elle a d'abord été déposée, et l'ouvrier l'étend aussitôt uniformément sur la sole, au moyen de râbles en fer qu'il introduit successivement par les quatre portes de travail qu'il ferme ensuite. De 2 en 2 heures, on fait avec des ringards un brassage pour renouveler les surfaces. Le grillage dure 12 heures. Pour sortir le minerai grillé, les ouvriers ouvrent les portes de travail et enlèvent les plaques de fonte qui recouvrent les ouvreaux *r*. Ils attirent, au moyen du râble, le minerai étalé sur la sole, et le font tomber dans un réservoir inférieur U, où d'autres ouvriers viennent le prendre, quand il est convenablement refroidi, pour le charger dans les fours de fusion.

§ 1073. Le four de fusion est un fourneau à réverbère, alimenté par un mélange de $\frac{2}{3}$ d'anthracite et de $\frac{1}{3}$ de houille collante menue brûlant également sur un support en scorie. La flamme est encore produite par la combustion du gaz oxyde de carbone qui se forme dans la couche de combustible. On produit une température plus élevée que dans le four de grillage en forçant le tirage. La figure 573 représente une section horizontale du four, et la figure 572 en montre une section verticale. La sole est formée par des scories; elle porte en B un enfoncement, qui constitue une espèce de bassin intérieur. On passe à la fonte les minerais grillés en leur ajoutant des scories riches provenant des opérations précédentes, et des minerais bruts, non grillés, appartenant à la 3e classe. On y joint

une certaine quantité de spath fluor, qui communique de la fluidité aux scories. Les oxydes et les sulfures réagissent les uns sur les autres, sous l'influence de la haute température : le cuivre se combine principalement avec le soufre, tandis que le fer se combine de préférence avec l'oxygène et passe dans les scories. Il y a, de plus,

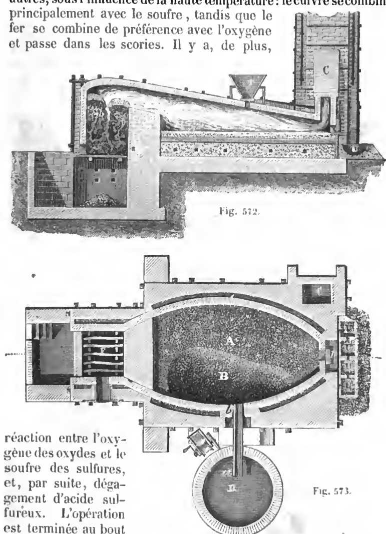


Fig. 572.

Fig. 573.

réaction entre l'oxygène des oxydes et le soufre des sulfures, et, par suite, dégagement d'acide sulfureux. L'opération est terminée au bout de 4 heures. Les produits de la fonte sont : une matte qui renferme la plus grande partie du cuivre combiné avec le soufre et une certaine quantité de sulfure de fer ; une scorie très-chargée d'oxyde de fer et renfermant beaucoup de fragments quartzeux dis-

séminés, qui lui donnent une consistance boueuse. L'ouvrier fait sortir la scorie au moyen de son râble, qu'il introduit par la porte de travail *p* placée auprès du rampant. Cette scorie tombe dans des cavités rectangulaires U, pratiquées dans du sable, où elle se moule. Le fondeur débouche en même temps un trou de coulée qui pénètre au fond du réservoir intérieur B, la matte coule sous la forme d'un petit filet; on la conduit par une rigole *ab* dans un réservoir en tôle R plein d'eau, où elle se divise en très-petites grenailles.

La matte provenant de cette fonte est appelée *matte bronze*, à cause de sa couleur; elle contient environ 33 pour 100 de cuivre. Les scories sont concassées, et les fragments sont tirés. Les plus riches sont conservés pour être ajoutés à une nouvelle fonte de minerais grillés ; les plus pauvres sont rejetés.

§ 1074. La matte bronze est soumise à un nouveau grillage que l'on pousse très-loin; puis à une nouvelle fusion. Comme la matière a perdu pendant le grillage la plus grande partie de son soufre, on ne peut pas éviter qu'une portion de cuivre ne passe dans les scories, à l'état d'oxyde; mais cela n'a pas d'inconvénient, parce que ces scories repassent dans d'autres opérations. Les fourneaux employés pour le grillage de la matte bronze sont semblables à ceux qui servent au grillage des minerais. On conduit l'opération de la même manière; seulement on donne une plus haute température à la fin. La charge est de 4500 kilogr., et le grillage dure 36 heures. Tant qu'il dure, on retourne fréquemment la matière avec le râble. On fait tomber la matière grillée par les ouvreaux *r*.

La matte bronze grillée est fondue avec les minerais cuivreux de la 4e classe, c'est-à-dire avec ceux qui renferment très-peu de pyrites de fer et beaucoup de matières cuivreuses oxydées ; on y ajoute les scories très-riches en cuivre provenant de l'affinage du cuivre brut que nous décrirons plus loin, et les battitures des laminoirs à cuivre. Le fourneau de fusion est semblable à celui qui sert pour la fonte des minerais grillés, mais la sole ne présente pas de réservoir intérieur. La conduite du feu est la même, mais on produit une température plus élevée, et l'opération dure 2 heures de plus. On cherche à associer les matières dans des proportions telles, que le sulfure de fer du lit de fusion soit oxydé par l'oxygène des oxydes métalliques et passe à peu près en totalité dans les scories; tandis que le cuivre se combine avec le soufre excédant pour former la matte. Le matières réagissent les unes sur les autres, principalement après la fusion, la réaction se borne presque à une double décomposition entre le sulfure de fer et l'oxyde de cuivre, et il se dégage très-peu d'acide sulfureux. L'ouvrier fait, vers la fin de

l'opération, un brassage avec son ringard; puis il donne un coup de feu pour déterminer une séparation convenable des matières. Il débouche ensuite le trou de coulée; la matte coule d'abord et est reçue dans des rigoles; elle est suivie par la scorie, qui est très-fluide. On sépare les scories en deux lots : les plus riches sont réservées pour un traitement spécial qui donne un cuivre de première qualité; les plus pauvres sont ajoutées à une nouvelle fonte de matte bronze grillée.

La matte a une couleur d'un gris blanc, quelquefois légèrement bleuâtre. On lui donne le nom de *matte blanche*. Elle renferme environ 73 pour 100 de cuivre, et sa composition se rapproche beaucoup de celle du sulfure de cuivre Cu^2S; elle contient cependant presque toujours un peu de sulfure de fer.

Les scories riches qui proviennent de cette fonte sont soumises, ainsi que nous l'avons dit, à un traitement spécial. On les fond au fourneau à réverbère avec une certaine quantité de minerais bruts de la 3e classe. Ces minerais contiennent peu de substances nuisibles, et ils renferment assez de soufre pour transformer le cuivre du lit de fusion en sulfure qui passe dans une matte. Cette matte est soumise ensuite à un traitement analogue à celui des mattes ordinaires.

§ 1075. La matte blanche est soumise à une opération qui a principalement pour but d'expulser définitivement, sous forme d'acide sulfureux, le soufre qui, jusqu'alors, avait été conservé comme agent de concentration pour le cuivre, et de chasser, en même temps, soit par gazéification avec le seul concours de l'oxygène, soit par scorification avec le double concours de l'oxygène et de la silice, les matières étrangères, telles que l'arsenic, le fer, le nickel, le cobalt, l'étain, etc. On y parvient au moyen de deux réactions successives qui se passent dans le même fourneau : 1° par l'action directe de l'air sur la matière maintenue à une température voisine de son point de fusion et se liquéfiant goutte à goutte : c'est le *rôtissage* de la matte; 2° par la réaction de l'oxyde de cuivre qui s'est formé en grand excès, sur les sulfures non décomposés par le rôtissage. Les deux produits de l'opération sont du *cuivre brut*, plus pur que le cuivre noir des usines du continent, et une scorie très-riche en cuivre, que l'on repasse à la fonte de la matte bronze grillée.

L'opération se fait dans un four à réverbère, semblable aux autres fourneaux de fusion, mais muni d'une porte latérale par laquelle on charge les mattes. La matte est en plaques assez considérables, on les accumule en tas sur la sole et l'on y ajoute les minerais oxydés très-riches de la 5e classe. La charge est d'environ 3000 kilogr.

Au bout de ½ heure, la matte commence à entrer en fusion, et les premières gouttes liquides tombent sur la sole. La fusion complète, que l'on ne cherche pas à accélérer, dure environ 4 heures. Toutes les matières sont alors réunies sur la sole à l'état demi-pâteux ; on observe un fort bouillonnement, dû au dégagement de l'acide sulfureux, produit par la réaction des oxydes sur les sulfures. On laisse la température s'abaisser, afin de prolonger cette réaction jusqu'à la 12ᵉ heure ; à ce moment l'acide sulfureux cesse de se dégager parce que la température s'est beaucoup abaissée. On donne alors un coup de feu, les matières reprennent une plus grande liquidité, et la réaction s'achève. Après 18 heures, comptées depuis le commencement de l'opération, la matière ne retient plus que très-peu de soufre. Le fondeur porte alors la température aussi haut que possible, afin de faciliter la séparation des matières. Après 24 heures, il écume le bain avec son râble, et fait écouler le cuivre brut dans des rigoles en sable, où il se solidifie en pains peu épais, dont la surface est couverte d'ampoules. Les scories renferment 20 pour 100 de cuivre.

§ 1076. Les cuivres bruts sont soumis à l'opération du *raffinage* sans mélange d'aucune autre matière ; les réactifs sont l'oxygène atmosphérique, les matières siliceuses de la sole, des parois du four, et celles qui sont fournies par le sable adhérent aux pains de cuivre brut. Le four de raffinage diffère peu des autres fourneaux de fusion ; la chauffe est seulement plus profonde, afin qu'on puisse accumuler une plus grande masse de combustible ; le laboratoire est aussi plus vaste. On charge sur la sole jusqu'à 10 000 kilogr. de cuivre brut, disposés en forme de tas s'élevant jusqu'à la voûte du four. Le travail dure 24 heures, y compris le temps du chargement ; mais, pendant les 18 premières heures, l'ouvrier n'a autre chose à faire qu'à conduire le feu. Le cuivre fond peu à peu sous l'influence oxydante de l'air. L'oxyde de cuivre formé réagit, soit immédiatement, soit après sa combinaison avec la silice, sur les substances plus oxydables que le cuivre, et il se forme une scorie dans laquelle, outre l'oxyde de cuivre Cu^2O formé en grand excès, passent les oxydes de tous les métaux étrangers.

Après 22 heures de traitement, le cuivre est complétement débarrassé de soufre et des métaux étrangers ; l'ouvrier procède à l'écumage du bain, et enlève toutes les scories de la surface.

Mais, le cuivre est alors dans le même état que le cuivre rosette des usines du continent : il renferme une certaine quantité d'oxyde de cuivre qui détruit sa malléabilité. Or, voici comment, dans les usines anglaises, on parvient à l'obtenir immédiatement à l'état



malléable. On jette sur le bain 4 ou 5 pelletées de charbon de bois, qui se répand immédiatement sur toute la surface du bain, puis on plonge dans la masse métallique une grosse perche de bois vert. Sous l'influence de la haute température à laquelle il se trouve brusquement soumis, le bois dégage des gaz réduisants qui font bouillonner fortement le bain métallique, et accélèrent considérablement l'effet qui serait produit à la longue par les charbons qui flottent à la surface. Après 20 minutes de ce bouillonnement, l'affineur prend des essais de cuivre, à l'aide d'une petite lingotière fixée à l'extrémité d'une tige en fer. Il ramène ainsi un petit lingot de cuivre, le place sur une enclume, et examine sa malléabilité en le frappant avec un marteau. Dès qu'il a reconnu les caractères d'un bon métal, il s'empresse de faire un dernier écumage pour enlever ce qui reste de charbon ainsi que la petite quantité de scorie qui s'est formée. Les ouvriers viennent ensuite enlever le cuivre à la cuiller, et le coulent dans des moules.

Cuivre de cément.

§ 1077. Les eaux qui sortent des mines de cuivre, ou celles qui proviennent du lavage des minerais cuivreux grillés, renferment souvent une quantité notable de sulfate de cuivre; on en sépare celui-ci en le précipitant par du fer métallique. On reçoit ces eaux dans de grands bassins au fond desquels on place des barres de fer, des lames de tôle, ou de la ferraille. Le cuivre est ainsi précipité sous la forme d'une poudre cristalline, et une quantité équivalente de fer se dissout. Le cuivre ainsi obtenu, appelé *cuivre de cément*, est soumis à un raffinage analogue à celui que l'on fait subir au cuivre noir.

ALLIAGES.

Alliages du cuivre et du zinc.

§ 1078. Le cuivre pur se prête difficilement au moulage, parce qu'il se remplit souvent de soufflures qui gâtent les pièces coulées.

En l'alliant à une certaine quantité de zinc, on obtient un métal qui ne présente pas cet inconvénient, qui est plus dur, et se travaille facilement sur le tour. Le zinc, en se combinant avec le cuivre, en pâlit la couleur. Quand il entre dans l'alliage en certaines proportions, il lui donne une couleur jaune, semblable à celle de l'or. Lorsqu'il entre en proportions plus considérables, la couleur est d'un jaune clair; enfin, quand le zinc domine, l'alliage

devient d'un blanc gris. On donne différents noms à ces divers alliages. Le plus employé dans les arts est le *laiton* ou *cuivre jaune*, composé d'environ $\frac{2}{3}$ de cuivre et $\frac{1}{3}$ de zinc. On connaît aussi dans le commerce d'autres alliages, auxquels on donne les noms de *tombac*, *similor* ou *or de Manheim*, *chrysocale*, etc., etc.; ils renferment en outre des proportions plus ou moins considérables d'étain.

Le tombac, employé pour les objets d'ornement destinés à être dorés, renferme de 10 à 14 pour 100 de zinc. Le *clinquant*, qui peut être réduit par le battage en feuilles très-minces, présente une composition à peu près semblable. Le similor ou or de Manheim, contient 10 à 12 pour 100 de zinc et 6 à 8 d'étain. Le chrysocale renferme 6 à 8 pour 100 de zinc et 6 pour 100 d'étain. Les statues du parc de Versailles ont été fondues avec un alliage composé de

Cuivre..................	91
Zinc....................	6
Étain...................	2
Plomb...................	1

Les alliages de cuivre et de zinc s'altèrent à une haute température, une portion de leur zinc se volatilise. Si l'on chauffe du laiton dans un creuset brasqué au feu de forge, le zinc se volatilise à peu près complétement.

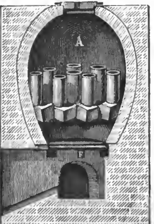


Fig. 574

On prépare le laiton en fondant directement le cuivre avec le zinc. On prend le cuivre à l'état de rosettes; on le fond dans un creuset, et on le coule dans l'eau pour l'obtenir sous forme de grenailles. Le zinc est employé à l'état de plaques concassées en fragments. La fusion s'opère dans des creusets de terre qui peuvent contenir de 15 à 20 kilogr. d'alliage. Les métaux y sont placés dans la proportion de $\frac{2}{3}$ cuivre et de $\frac{1}{3}$ zinc; on y ajoute les débris de laiton dont on dispose. On place un certain nombre de ces creusets dans un fourneau ovoïde A (fig. 574), muré intérieurement en briques réfractaires; ils y sont supportés par une voûte en briques, percée

d'ouvertures par lesquelles pénètre la flamme du combustible. La grille F se trouve directement au-dessous de cette voûte. L'ouverture supérieure du four sert au chargement des creusets ; elle est fermée pendant le fondage au moyen d'un couvercle, percé d'un trou O qui laisse sortir les gaz de la combustion. Un registre qui se trouve au-dessous de la grille permet d'arrêter le tirage, et facilite la sortie des creusets. Lorsque l'alliage est fondu, on enlève les creusets avec des tenailles, et on coule le laiton dans des moules revêtus d'argile. Souvent, on le coule en plaques entre deux dalles de granite bien dressées, maintenues à un écartement convenable par des règles en fer.

On ajoute souvent au laiton de petites quantités de plomb et d'étain, pour rendre l'alliage plus dur et d'un travail plus facile. Le laiton qui ne renferme pas de plomb bouche promptement les petites cavités de la lime ; on dit qu'il *graisse la lime ;* l'addition de 1 ou 2 centièmes de plomb fait disparaître cet inconvénient.

Alliages du cuivre et de l'étain.

§ 1079. Le cuivre et l'étain s'allient en un grand nombre de proportions, et forment des alliages qui diffèrent beaucoup par leur aspect et leurs propriétés physiques. L'étain donne beaucoup de dureté au cuivre. Les anciens, avant de connaître le fer et l'acier, fabriquaient leurs armes et leurs instruments tranchants avec de l'*airain*, essentiellement composé de cuivre et d'étain.

Le cuivre et l'étain se combinent cependant difficilement, et leur union n'est jamais bien intime. Il suffit de chauffer leurs alliages successivement et lentement jusqu'à fusion, pour qu'une grande partie de l'étain se sépare par liquation. Cette liquation a également lieu, lorsque les alliages fondus se solidifient lentement, et c'est un grand obstacle pour le moulage de grosses pièces.

On donne différents noms aux alliages de cuivre et d'étain, suivant leur composition et leurs usages : on les appelle *bronze* ou *airain, métal des canons, métal des cloches, métal des miroirs de télescope*, etc. Tous ces alliages présentent une propriété remarquable : ils sont durs et souvent cassants quand ils ont été refroidis lentement ; ils deviennent, au contraire, malléables quand, après les avoir chauffés au rouge, on les plonge dans l'eau froide. La trempe produit donc sur ces alliages un effet tout à fait opposé à celui qu'elle exerce sur l'acier.

Lorsqu'on maintient en fusion, au contact de l'air, les alliages de cuivre et d'étain, l'étain s'oxyde plus rapidement que le cuivre, et



l'on peut séparer du cuivre pur en prolongeant ce grillage suffisamment longtemps.

Les principaux alliages de cuivre et d'étain sont les suivants :

Le bronze des canons, qui présente en France la composition suivante :

Cuivre	100	90,09
Étain	11	9,91
	111	100,00

Le métal des cloches, qui renferme

Cuivre	78
Étain	22
	100

Le métal des cymbales et des tamtams, composé de

Cuivre	80
Étain	20
	100

Le métal des miroirs de télescope, qui renferme

Cuivre	67
Étain	33
	100

Le bronze des médailles varie un peu dans sa composition ; il renferme, en général,

Cuivre	95
Étain	5
Zinc	Quelques millièmes.

Le bronze employé pour les objets d'ornements renferme ordinairement de plus grandes quantités de zinc.

Une partie de la petite monnaie en circulation en France est formée par des alliages de cuivre et d'étain. Les sous rouges, ou *sous royaux*, sont composés de cuivre presque pur. Les sous blanchâtres, frappés sous la République avec un métal provenant de la fonte des cloches, renferment moyennement 86 de cuivre et 14 d'étain. Les sous jaunes, fabriqués sous la République avec le métal des cloches affiné, sont composés de 96 de cuivre et de 4 d'étain.

Ces sous de diverse nature seront complétement retirés de la circulation d'ici à peu d'années. On les remplace par une nouvelle monnaie, d'une composition uniforme, et formée par un alliage de 95 cuivre, 4 étain et 1 zinc. Cet alliage est obtenu en fondant, suivant des proportions convenables, les sous royaux et les sous jaunes de la République, et y ajoutant une certaine quantité d'étain et de zinc.

Fonte des canons.

§ 1080. Le métal destiné à la confection des bouches à feu doit satisfaire à plusieurs conditions importantes. Il doit présenter une grande ténacité, pour que les pièces n'éclatent pas sous l'énorme pression qui a lieu contre leurs parois au moment de l'explosion de la poudre ; il doit être assez dur pour ne pas recevoir d'empreintes profondes par le choc du boulet, qui ricoche ordinairement plusieurs fois dans la pièce avant de sortir de l'âme ; enfin, il doit être fusible, parce que les grosses pièces à feu ne peuvent se fabriquer que par moulage.

Sous le rapport de la ténacité, le cuivre et le fer sont les seuls métaux qui se prêtent à cet usage ; mais le fer pur n'est pas assez facilement fusible, et l'on est obligé de le remplacer par la fonte de fer qui présente une ténacité beaucoup moindre. Le cuivre jouit d'une grande ténacité, mais il est trop mou, il reçoit trop facilement les empreintes du boulet, et, après quelques coups, le tir perd beaucoup de sa justesse. On est donc obligé de recourir à des alliages de cuivre avec d'autres métaux. Une longue expérience a démontré que les alliages de cuivre et d'étain étaient les plus convenables ; mais si l'étain augmente beaucoup la dureté du cuivre, il diminue sa ténacité ; il convient donc de s'arrêter à certaines proportions des deux métaux, dans lesquelles l'alliage présente à la fois une ténacité et une dureté suffisantes. Ces proportions ont été déterminées par de nombreux essais, faits à diverses époques et dans différents pays ; elles ont été fixées à 11 d'étain pour 100 de cuivre. Cependant, on a reconnu que, pour les pièces inférieures au calibre de 8, il était préférable d'adopter un alliage de 8 à 9 d'étain pour 100 de cuivre. On a fait également beaucoup d'expériences pour reconnaître si on n'obtiendrait pas une matière plus convenable en ajoutant au bronze de petites quantités d'autres métaux, tels que le zinc, le fer ou le plomb ; mais on a renoncé à tous ces alliages complexes, parce qu'ils donnaient des résultats très-variables ; un grand nombre de pièces étaient manquées par suite de la difficulté d'obtenir ces alliages homogènes et de composition constante.

L'emploi de la fonte de fer pour la confection des bouches à feu

est moins ancien que celui du bronze. Comme elle revient à bien meilleur marché, on a fait beaucoup de tentatives pour la substituer au bronze; mais elle est très-cassante, et, pour que les pièces présentent une résistance suffisante, on est obligé de leur donner une épaisseur beaucoup plus grande qu'aux pièces de bronze de même calibre; elles acquièrent alors un poids trop considérable pour servir en campagne. On les réserve pour les batteries fixes, par exemple pour les batteries de rempart, de côtes et pour celles qui sont établies sur les vaisseaux de guerre. Les pièces de fonte sont beaucoup moins sonores que les pièces de bronze; cette circonstance les fait aussi préférer à bord des navires, où les pièces de bronze feraient, dans les batteries basses, un bruit que les artilleurs ne pourraient supporter. On ne doit employer pour les bouches à feu que des fontes très-douces, au charbon de bois. Certaines fontes de Suède sont principalement estimées pour cet usage.

Les fourneaux dans lesquels on fond le bronze ne doivent pas renfermer de gaz oxydants; l'air atmosphérique qui les traverse doit être dépouillé de son oxygène par la combustion, aussi complétement que possible; car l'étain, qui est plus oxydable que le cuivre, se séparerait incessamment de l'alliage, sous forme d'oxyde, et l'on ne serait jamais sûr de la composition du bronze, au moment de la coulée.

Les figures 575 et 576 représentent un fourneau de fusion, employé dans la fonderie de canons de Toulouse. C'est un four à réverbère circulaire A, à voûte surbaissée, chauffé par le foyer **F**, dans lequel on brûle du bois en bûches de petite épaisseur. Le bois est chargé par l'ouverture *o*. On amoncelle sur la grille une couche épaisse de combustible, afin que l'air atmosphérique, qui ne pénètre dans le four qu'après avoir traversé le combustible, se dépouille complétement de son oxygène. Le tirage est déterminé par 4 ouvreaux allongés *h*, *h*, prenant naissance à la sole et se terminant par les carneaux *eg*, *eg*, qui débouchent dans la cheminée C. La flamme est ainsi obligée de s'étaler sur le bain métallique qui recouvre la sole. A côté du fourneau, on a creusé des fosses **M**, **M'**, dont les parois sont revêtues de ciment qui les préserve de toute humidité. C'est dans ces fosses que l'on établit les moules et qu'on les y maintient dans une position invariable, en tassant de la terre tout autour. Ces moules sont fabriqués avec un mélange intime d'argile, de bouse de vache et de crottin de cheval. Ils sont formés autour d'un modèle en relief, partie en plâtre, partie en terre, que l'on détruit intérieurement quand le moule est confectionné, et après qu'il a été consolidé par des armatures en fer. Au-dessus de

la bouche du canon on ménage un prolongement assez long de la pièce, la *masselotte*, dont nous indiquerons bientôt l'utilité. Les moules sont cuits à une haute température, afin d'arriver à une dessiccation aussi complète que possible; on les établit ensuite dans les fosses, la culasse placée en bas. Entre le trou de coulée *i* et les moules, on pratique des rigoles qui amènent à volonté le bronze liquide dans chaque moule. Au-dessus de la fosse se trouve établi un chemin de fer *ab*, sur lequel se meut un chariot R, muni d'un cabestan à l'aide duquel, après le refroidissement de la matière, on enlève et on transporte les moules remplis.

On a souvent essayé de remplacer la terre avec laquelle on fa-

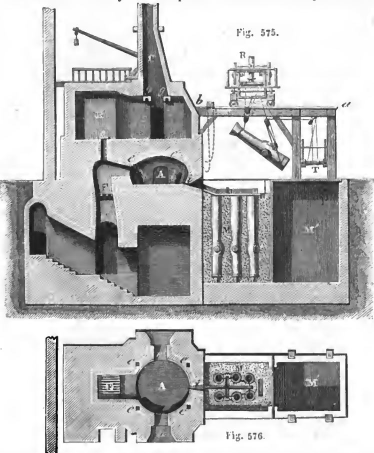


Fig. 575.

Fig. 576.

brique les moules, par le sable qui se prête si bien au moulage de

la fonte et des autres métaux ; mais on a toujours obtenu de mauvais résultats. Les parois des moules en sable sont trop compactes, trop imperméables aux gaz. Or, comme immédiatement après la couléo du bronze, le métal dégage de nombreuses bulles gazeuses, ces bulles traversent les parois du moule qui sont poreuses et opposent moins de résistance que la haute colonne de métal fondu ; tandis que, dans les moules en sable, ces gaz, ne pouvant se dégager par les parois, produisent dans la masse métalliquo un bouillonnement continuel, qui occasionne de nombreuses soufflures et favorise la séparation, par liquation, de l'étain, ou des alliages riches en étain.

La charge d'un fourneau se compose : de vieux bronze, principalement des canons à refondre et des masselotes que l'on a détachées des pièces coulées précédemment ; de tournures de bronze, ou *buchilles*, provenant du forage et du tournage ; d'une certaine quantité de métaux neufs, cuivre et étain ; et de *métaux blancs*, alliages très-riches en étain, qui se séparent par liquation dans les moules. Pour composer la charge, on commence par déterminer exactement la composition des diverses matières qui doivent la former, et l'on calcule ensuite les proportions dans lesquelles ces matières doivent entrer pour former l'alliage normal de 100 cuivre et de 13 ou 14 étain. C'est avec ces proportions que les pièces coulées présentent à peu près un alliage composé de 100 cuivre et de 11 étain ; une portion do l'étain ajouté se séparant par oxydation dans le four, ou par liquation dans les moules.

Les vieux canons à refondre et les masselottes sont chargés sur la sole du four, auprès de l'autel, là où règne la plus haute température ; on place ensuite le cuivre en lingots, qui doit être très-pur, et les buchilles. Quant aux métaux blancs et à l'étain, on ne les ajoute que plus tard au bain liquide. Le feu est faible pendant les 3 ou 4 premières heures ; les alliages riches en étain commencent alors à se liquater. Après 6 ou 7 heures, la masse est presque entièrement fondue, et la flamme sort par toutes les issues. Le fondeur fait un premier brassage avec des perches de bois bien sec ; il remue fortement la matière et ramène vers l'autel les parties qui ne sont pas fondues. Il complète alors la charge, en ajoutant les métaux blancs et l'étain, qu'il coule sous forme de saumons dans les différentes parties du bain. Il brasso une seconde fois vivement la matière avec la perche, afin de la rendre homogène, et il écume les scories qui nagent à la surface. Il ferme alors les portes du four, il donne un fort coup de feu, pour amener l'alliage à la liquidité convenable, brasse et écume une troisième fois avec la perche de bois,

puis enfin débouche le trou de coulée. Des ouvriers dirigent le métal liquide successivement dans chaque moule.

Un phénomène remarquable se manifeste quelques minutes après la coulée. Il s'établit dans les parties supérieures du moule un bouillonnement d'autant plus prolongé, que la pièce est plus considérable et que sa température est plus élevée. Une partie du bronze s'élève sous forme de champignon : c'est un alliage beaucoup plus riche en étain que le métal de la coulée, car il renferme jusqu'à 20 et 22 pour 100 d'étain. Il se fait donc pendant le refroidissement une liquation partielle, qui détermine la séparation d'un alliage plus fusible et renfermant plus d'étain. La pièce elle-même ne présente pas une composition uniforme ; la proportion d'étain diminue de la culasse à la partie supérieure de la masselotte. La masselotte a pour but, non-seulement d'exercer une pression hydrostatique considérable sur les couches inférieures qui doivent former la pièce, mais encore de fournir le métal nécessaire pour compenser le retrait que subit le métal par le refroidissement, et par la perte des matières qui se séparent par liquation.

12 heures après la coulée, on déblaye les terres afin d'accélérer le refroidissement des moules. Au bout de 48 heures on enlève ceux-ci ; on les brise à coups de masse, et l'on transporte les pièces coulées aux ateliers de tournage et de forage.

Lorsque la pièce a été tournée extérieurement, et que l'on a poussé le forage de l'âme jusqu'à un certain point, on la soumet à une visite qui a pour but de constater si elle ne présente pas des défauts qui pourraient la faire rejeter. Ces défauts sont de diverses natures, et portent différents noms ; ils sont presque tous produits par des liquations d'étain ou d'alliages très-fusibles.

On appelle *soufflures* les cavités à surface lisse, produites par des bulles de gaz qui n'ont pas trouvé d'issue. Les *chambres* sont des cavités à parois rugueuses, provenant d'un tassement irrégulier des matières, ou d'un alliage mal fait. Les *piqûres* sont des cavités analogues, mais très-petites. Les *cendrures* sont dues à des impuretés de l'alliage, restées dans le métal, ou qui se sont détachées des parois du moule. Les *taches d'étain* sont produites par des petites masses très-dures d'un alliage renfermant de 20 à 25 pour 100 d'étain, qui se sont séparées par liquation, et qui n'ont pas pu monter jusque dans la masselotte. Les *sifflets* sont des sillons longitudinaux ou transversaux, qui traversent quelquefois la pièce dans toute son épaisseur ; ils sont dus également à une séparation de l'étain.

Lorsque après cette première visite la pièce est reçue, on l'achève

par le forage et le tournage. On la soumet ensuite à une nouvelle visite et à plusieurs épreuves déterminées par les règlements.

Étamage du cuivre et du laiton.

§ 1081. L'emploi des vases culinaires de cuivre et de laiton présenterait de grands dangers, par suite de la facilité avec laquelle le cuivre, en s'oxydant au contact de l'air et des substances acides, forme des sels très-vénéneux, si l'on ne recouvrait l'intérieur des vases d'une couche d'étain qui préserve les liquides du contact du cuivre. L'étamage du cuivre se fait en décapant les pièces avec du chlorhydrate d'ammoniaque, et en étendant, au moyen d'un linge ou d'un morceau d'étoupe, de l'étain fondu sur la surface convenablement chauffée. L'étain adhère ainsi fortement au cuivre et le recouvre complétement.

Les épingles sont fabriquées avec des fils de laiton; on les blanchit en les recouvrant d'une couche très-mince d'étain. L'étamage des épingles se fait par voie humide. On décape d'abord les épingles, en les faisant chauffer avec une dissolution de crème de tartre, puis on les place dans une bassine de cuivre avec une dissolution de crème de tartre et de l'étain. On porte la liqueur à l'ébullition, et on l'y maintient pendant une heure environ. L'étain se dissout dans la crème de tartre avec dégagement de gaz hydrogène : il se précipite ensuite sur le laiton des épingles, et recouvre celles-ci d'une pellicule très-mince qui cache complétement le métal intérieur.

Analyse du laiton et du bronze.

§ 1082. Nous avons vu (§ 1078) que le laiton était essentiellement composé de cuivre et de zinc, mais qu'on y ajoutait ordinairement une petite quantité d'étain et de plomb pour rendre l'alliage plus facile à travailler. Le bronze des canons n'est composé que de cuivre et d'étain, mais le bronze employé pour les objets d'ornement, les médailles, renferme en outre du zinc, et souvent du plomb. Nous traiterons donc le cas le plus général, en supposant que l'alliage à analyser renferme du cuivre, du zinc, de l'étain et du plomb.

On dissout l'alliage dans l'acide azotique pur; l'étain se change en acide métastannique insoluble; le cuivre, le zinc et le plomb se transforment en azotates solubles. On reprend par l'eau et l'on recueille l'acide métastannique sur un filtre. On conclut le poids de l'étain contenu dans l'alliage d'après le poids de l'acide métastannique calciné.

On évapore à siccité la liqueur filtrée, et l'on ajoute de l'acide sulfurique qui change les azotates en sulfates; puis, après avoir chassé l'acide azotique par la chaleur, on reprend par l'eau. Le sulfate de plomb étant insoluble, est séparé sur un filtre et pesé après calcination; on en déduit la quantité de plomb qui existe dans l'alliage.

On sursature la liqueur avec du gaz acide sulfhydrique. Le cuivre se précipite complétement à l'état de sulfure; le zinc reste en dissolution, parce qu'il n'est pas précipité par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur renfermant un excès d'acide. Le sulfate de cuivre est traité comme nous l'avons dit (§ 1059); on dose le cuivre à l'état d'oxyde, ou au moyen de la dissolution titrée de sulfure de sodium. On fait bouillir la liqueur, pour chasser l'acide sulfhydrique, et l'on y verse du carbonate de soude qui précipite le zinc à l'état d'hydrocarbonate. On recueille le précipité sur un filtre et on le pèse après calcination; le zinc se trouve ainsi dosé à l'état d'oxyde. Dans les analyses très-précises, il est convenable de rechercher si la liqueur filtrée ne renferme pas encore une petite quantité de zinc. Cette circonstance se présente souvent, parce que, dans l'attaque de l'alliage par l'acide azotique, il se forme ordinairement des sels ammoniacaux qui empêchent la précipitation complète du zinc par les carbonates alcalins. Pour s'en assurer, on évapore la liqueur à sec, et l'on calcine le résidu afin de chasser l'ammoniaque. En reprenant par l'eau, le zinc reste à l'état de carbonate.

Il arrive souvent que le laiton ou le bronze renferment une petite quantité de fer apportée par les métaux impurs employés à la confection de l'alliage. Il faut alors, après avoir fait bouillir la liqueur dont on a précipité le cuivre par l'hydrogène sulfuré, jeter dans la liqueur bouillante quelques pincées de chlorate de potasse, ou soumettre la dissolution à un courant de chlore ; le fer passe ainsi à l'état de sesquioxyde. On sature la liqueur par l'ammoniaque, puis on y verse du succinate d'ammoniaque qui en précipite le fer. La liqueur filtrée, qui renferme le zinc, contient trop de sels ammoniacaux pour qu'on puisse précipiter immédiatement ce métal par le carbonate de soude; il faut l'évaporer, ajouter le carbonate de soude et dessécher complétement la matière. En reprenant par l'eau, l'hydrocarbonate de zinc reste complétement précipité.

MERCURE.

Equivalent = 1250,0.

§ 1083. Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il est à l'état solide aux températures inférieures à —40°; il forme alors un métal blanc, très-brillant, ressemblant beaucoup à l'argent. Le mercure solide est malléable, il s'aplatit facilement sous le marteau; on peut en frapper des médailles. Il règne quelquefois dans les régions polaires un froid assez considérable pour congeler le mercure. On solidifie le mercure dans un mélange frigorifique d'acide carbonique solide et d'éther (§ 254); on peut aussi l'obtenir dans un mélange de glace et de chlorure de calcium cristallisé (§ 374). Il suffit d'employer de la glace pilée très-fin, refroidie au dessous de 0°, et du chlorure de calcium en petits grains cristallins, tel qu'on l'obtient en faisant cristalliser une dissolution concentrée à chaud, et troublant la cristallisation par l'agitation. En opérant sur une quantité un peu considérable de mercure, placée dans un grand creuset de platine que l'on refroidit graduellement dans le mélange réfrigérant, on peut obtenir le mercure cristallisé. Lorsqu'il s'est formé, sur les parois du creuset, une croûte un peu épaisse de mercure solide, on décante le mercure resté liquide, et l'on trouve, à l'intérieur, des cristaux brillants, souvent assez nettement terminés. Ces cristaux sont des octaèdres réguliers.

La densité du mercure solide a été trouvée de 14,4, à une température un peu inférieure à celle de sa congélation. La densité du mercure liquide est de 13,596, à la température de 0°. Le mercure se dilate, en passant de 0° à 100°, d'une fraction 0,018153 de son volume à 0°, ou $\frac{1}{5506}$ pour chaque degré centigrade. Il bout à la température de 350° du thermomètre à air. La densité de la vapeur de mercure est 6,976. La tension de la vapeur mercurielle est sensible à la température ordinaire, quoiqu'elle soit trop faible pour qu'on puisse la mesurer avec précision. Mais la volatilité du mercure est mise hors de doute par l'action que ce métal exerce, à la température ordinaire et à distance, sur les plaques daguerriennes iodées et impressionnées par la lumière. Les globules de mercure qui se condensent sur les parois supérieures du vide des baromètres, mettent également sa volatilité en évidence. A la température de 100°, la tension de la vapeur mercurielle est d'environ $\frac{1}{2}$ millimètre. En faisant bouillir du mercure avec de l'eau, dans une

cornue de verre, il passe une quantité notable de mercure à la distillation. Au-dessous de 0°, la volatilisation du mercure est presque insensible, et sa vapeur ne paraît plus jouir de la force d'expansion qui caractérise les fluides élastiques. En effet, si l'on suspend une feuille d'or dans un flacon au fond duquel on a placé une certaine quantité de mercure, et qu'on abandonne ce flacon pendant plusieurs jours dans un lieu tranquille, où règne une basse température, la feuille ne blanchit, par l'action des vapeurs mercurielles, que jusqu'à une hauteur de quelques centimètres au-dessus de la surface du bain; la partie supérieure conserve sa couleur jaune caractéristique.

§ 1084. Le mercure du commerce est à peu près pur lorsqu'il vient directement des usines; mais celui des cuves de nos laboratoires renferme presque toujours en dissolution de petites quantités de métaux étrangers, et d'oxyde de mercure. Le mercure absorbe, en effet à la longue, l'oxygène de l'air, surtout pendant l'été. Lorsque le mercure est agité, cet oxyde se dissémine dans toute la masse; mais, par le repos, il vient à la surface et y forme une pellicule grise. Lorsque le mercure est pur, il n'adhère ni au verre, ni à la porcelaine, il y roule librement sans laisser de traces; il y adhère au contraire notablement lorsqu'il renferme des métaux étrangers, ou même de l'oxyde de mercure. En roulant lentement sur une plaque de verre, il ne forme plus de globules sphériques, mais des gouttes allongées sous forme de larmes, et ridées à leur surface; ces gouttes laissent une pellicule grise adhérente au verre; on dit alors que le mercure *fait la queue*. On peut purifier très-notablement le mercure des cuves en passant sur la surface du bain un gros tube de verre bien sec; on le tourne lentement entre les doigts, et la pellicule superficielle de mercure impur ou oxydé s'y attache. En ayant soin de faire fréquemment cette opération, on peut conserver le mercure propre pendant longtemps.

Pour purifier le mercure, on commence par le distiller. Cette opération s'exécute facilement dans les bouteilles en fer forgé qui servent ordinairement à le transporter. On remplit une de ces bouteilles à moitié de mercure, on engage dans son ouverture un canon de fusil recourbé *abc*, et l'on dispose la bouteille dans un fourneau, comme le montre la figure 577. On attache au canon de fusil un tuyau *cd* formé par plusieurs doubles de linge dont on fait plonger l'extrémité inférieure dans une terrine pleine d'eau. On refroidit l'extrémité du canon et le linge par un filet d'eau qui coule d'une manière continue, enfin, on chauffe la bouteille en fer jusqu'à l'ébullition du mercure. Cette ébullition a lieu avec des soubresauts

violents. La plus grande partie des métaux étrangers reste, comme résidu, dans la bouteille. Une partie notable est cependant entraînée à la distillation, et l'on ne peut pas espérer obtenir du mercure pur par cette seule opération. On place le mercure distillé dans une chaudière en fonte, on verse par-dessus de l'acide azotique ordinaire, étendu du double de son volume d'eau, et l'on chauffe à 50 ou 60°. Il se forme de l'azotate de mercure; cet azotate et l'acide libre réagissent sur les métaux étrangers, et ceux-ci se dissolvent dans la liqueur acide. L'oxyde de mercure qui a pu se former au contact de l'air, pendant la distillation, se dissout lui-même. On laisse agir l'acide pendant au moins 24 heures, en agitant de temps en temps la masse. Enfin, on chauffe doucement pour évaporer l'eau; l'azotate de mercure reste sous forme d'une croûte cristalline que l'on enlève, et dont on peut extraire le mercure métallique. On lave rapidement le mercure à grande eau, on le sèche d'abord avec du papier joseph, puis sous une cloche à côté de la chaux vive.

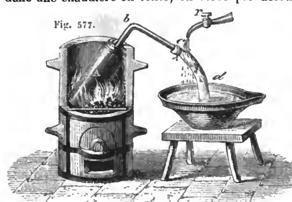


Fig. 577.

La distillation du mercure le débarrasse si imparfaitement des matières étrangères qu'elle est rarement utile. Il vaut mieux soumettre immédiatement le mercure impur à l'action de l'acide azotique, et répéter plusieurs fois cette opération, si cela est nécessaire.

Lorsque le mercure est seulement sali par de l'oxyde, il suffit de le placer dans un flacon de verre avec un peu d'acide sulfurique concentré, et d'agiter vivement, de temps en temps, afin de diviser le mercure en petits globules qui arrivent au contact de l'acide. Après 2 ou 3 jours, on enlève l'acide sulfurique, et on lave le mercure à grande eau.

Le mercure exerce à la longue une action délétère sur l'économie animale. Les ouvriers qui manient constamment ce métal, ou qui sont fréquemment exposés à ses vapeurs, sont sujets à des tremblements et à une salivation abondante.

Nous avons dit que le mercure absorbait, à la longue, une petite quantité d'oxygène à l'air, même à la température ordinaire; mais l'oxyde mêlé ou dissous dans une grande quantité de métal libre forme à la surface du bain une pellicule grise, qui adhère au verre. Il est facile de reconnaître que cette pellicule renferme de l'oxyde de mercure; il suffit d'en distiller une certaine quantité dans un courant de gaz azote, pour lui faire abandonner un petit résidu cristallin d'oxyde rouge de mercure. L'oxydation marche plus rapidement à la température de l'ébullition du mercure. En maintenant le mercure en ébullition lente dans un ballon à long col, où l'air pénètre librement, on peut produire une quantité notable d'oxyde de mercure, sous forme de petits cristaux prismatiques rouges. C'est par ce moyen que l'on a d'abord préparé cet oxyde, auquel les anciens chimistes donnaient le nom de *précipité per se;* nous avons vu (note de la page 131, tome I) que c'est en maintenant pendant très-longtemps le mercure à une température voisine de son ébullition, dans un volume déterminé d'air, que l'on est d'abord parvenu à fixer approximativement la composition de l'air atmosphérique.

L'acide chlorhydrique concentré n'attaque pas sensiblement le mercure, même à chaud. L'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas non plus; mais l'acide sulfurique concentré le transforme facilement, à chaud, en sulfate de mercure, et il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide azotique attaque le mercure, même à froid; quand l'acide est étendu, il se dégage du deutoxyde d'azote

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 1085. Nous connaissons deux combinaisons du mercure avec l'oxygène: la moins oxygénée, et à laquelle nous donnerons le nom d'*oxyde noir de mercure* ou d'*oxydule de mercure**, a pour formule Hg^2O; la plus oxygénée, celle que nous appellerons *oxyde rouge de mercure* ou *protoxyde de mercure*, correspond à la formule HgO.

L'*oxydule de mercure*, Hg^2O, est un composé très-peu stable, mais il forme avec les acides des sels bien caractérisés qui cristallisent facilement. On l'obtient en précipitant un de ces sels, l'azotate par

* On donne ordinairement à l'oxydule de mercure Hg^2O le nom de *protoxyde*, et celui de *bioxyde* au protoxyde HgO; nous n'adoptons pas cette nomenclature par la raison que nous avons déjà donnée (§ 1040): elle est en désaccord avec nos formules chimiques.

exemple, par la potasse caustique : il se forme un précipité noir, qui se décompose spontanément en oxyde rouge et en mercure métallique. Il suffit en effet de broyer, pendant quelque temps, cette poudre dans un mortier, pour qu'il s'y forme des petits globules de mercure métallique. Cette décomposition se fait beaucoup plus rapidement à la température de 100°, ou même, à la température ordinaire sous l'influence de la lumière solaire.

Le *protoxyde* ou *oxyde rouge de mercure*, HgO, se forme lorsqu'on abandonne au contact de l'air le mercure à une température élevée, mais ce procédé n'en donne jamais qu'une petite quantité. On le prépare plus facilement en décomposant l'azotate de mercure par une chaleur ménagée. On obtient le même oxyde en calcinant l'azotate d'oxydule $Hg^2O.AzO^5$ ou l'azotate de protoxyde $HgO.AzO^5$; mais l'apparence du produit est un peu différente, suivant la nature de l'azotate qui lui a donné naissance. Ainsi l'azotate $HgO.AzO^5$ en petits cristaux, donne de l'oxyde de mercure cristallin, d'un rouge briqueté; tandis que l'azotate $Hg^2O.AzO^5$ donne un oxyde d'un jaune orangé.

En versant de la potasse dans une dissolution d'azotate d'oxyde de mercure, $HgO.AzO^5$, on obtient un précipité jaune d'oxyde de mercure; ce précipité est anhydre.

L'oxyde rouge et l'oxyde jaune de mercure constituent deux états isomériques qui se distinguent dans quelques réactions chimiques. L'oxyde jaune non calciné, c'est-à-dire l'oxyde obtenu par voie humide, est attaqué plus facilement par le chlore que l'oxyde rouge; à froid il se combine avec l'acide oxalique, qui est sans action dans ce cas sur l'oxyde rouge.

Sels formés par l'oxydule de mercure, Hg^2O.

§ 1086. L'oxydule de mercure Hg^2O, forme avec la plupart des acides des sels bien définis; on leur donne souvent le nom de *sels de mercure au minimum*. On obtient l'azotate d'oxydule de mercure en dissolvant à froid le mercure dans l'acide azotique étendu, et ayant soin de maintenir le mercure en excès. On obtient du sulfate d'oxydule de mercure en chauffant du mercure en excès avec de l'acide sulfurique concentré. Plusieurs sels de mercure au minimum se préparent par double décomposition.

L'oxydule de mercure forme souvent plusieurs sels avec le même acide. Les sels neutres sont incolores quand l'acide n'est pas lui-même coloré; mais les sels basiques sont jaunes. Les sels basiques sont insolubles dans l'eau; la plupart des sels neutres sont solubles



et donnent des dissolutions incolores. Quelques sels neutres d'oxydule de mercure se décomposent par l'eau, en sels basiques qui se précipitent, et en sels avec excès d'acide qui se dissolvent. Ces sels se reconnaissent aux caractères suivants :

Les alcalis caustiques et l'ammoniaque donnent un précipité noir, insoluble dans un excès de réactif. Ce précipité, légèrement chauffé, met en évidence des globules de mercure métallique. Si on le frotte sur une lame de cuivre bien décapée, celle-ci blanchit en s'alliant avec le mercure devenu libre. Les carbonates alcalins donnent des précipités d'un jaune sale, qui noircissent facilement.

Le prussiate de potasse donne un précipité blanc.

L'hydrogène sulfuré les précipite en noir. Les sulfhydrates alcalins, donnent le même précipité, qui ne se dissout pas dans un excès de réactif.

L'acide chlorhydrique et les chlorures donnent un précipité blanc de chlorure de mercure Hg^2Cl, complétement insoluble dans l'eau et dans les acides étendus.

L'iodure de potassium donne un précipité jaune verdâtre, qui se dissout dans un excès de réactif.

Le fer, le zinc, le cuivre précipitent le mercure de ses dissolutions, à l'état d'amalgame.

Azotates d'oxydule de mercure.

§ 1087. L'oxydule de mercure forme plusieurs combinaisons avec l'acide azotique. On obtient l'azotate neutre en versant sur du mercure métallique un excès d'acide azotique étendu, et laissant l'action s'opérer à froid ; le mercure s'oxyde aux dépens de l'oxygène d'une portion de l'acide azotique, et, au bout de quelque temps, il se sépare de gros cristaux incolores d'azotate d'oxydule de mercure. Ces cristaux ont pour formule $Hg^2O.AzO^5 + 2HO$; ils se dissolvent dans une petite quantité d'eau froide, mais au contact d'une quantité plus grande de ce liquide ils se décomposent, et il se précipite un azotate basique que l'on peut redissoudre en ajoutant de l'acide azotique.

Si l'on verse, au contraire, l'acide azotique étendu sur un grand excès de mercure métallique, et qu'on laisse agir à froid pendant un temps suffisamment prolongé, le métal se recouvre de gros cristaux incolores, ordinairement très-nettement terminés, appartenant à un azotate basique dont la formule est $3Hg^2O.2AzO^5 + 3HO$. Si l'on traite ce sel, ou l'azotate neutre, par de l'eau tiède, on obtient un azotate bibasique qui a pour formule $2Hg^2O.AzO^5$. En faisant bouil-

lir ce dernier composé avec l'eau, il se change en une poudre verte qui paraît être un azotate encore plus basique.

On distingue facilement l'azotate neutre des azotates basiques, en les broyant avec une dissolution concentrée de sel marin ; l'azotate neutre reste incolore parce que le mercure passe entièrement à l'état de chlorure Hg^2Cl; tandis que les azotates basiques deviennent gris noir parce qu'il se sépare de l'oxydule de mercure Hg^2O, en même temps que du chlorure Hg^2Cl.

Lorsqu'on verse, goutte à goutte, une dissolution étendue d'ammoniaque dans une dissolution également étendue d'azotate d'oxydule de mercure, on obtient un précipité gris, employé en pharmacie sous le nom de *mercure soluble de Hahnemann*, et dont la formule est $(AzH^3+3Hg^2O).AzO^5$. La composition de ce précipité est variable suivant l'état de concentration des liqueurs et leur température.

Sulfate d'oxydule de mercure.

§ 1088. Quand on verse de l'acide sulfurique dans une dissolution d'azotate d'oxydule de mercure, le sulfate d'oxydule de mercure se précipite sous la forme d'une poudre cristalline blanche. Ce corps est très-peu soluble dans l'eau ; il ne se dissout que dans 500 parties d'eau froide, ou dans 300 parties d'eau bouillante. On l'obtient également en chauffant de l'acide sulfurique concentré avec un grand excès de mercure, mais il est difficile d'éviter qu'il ne se forme du sulfate de protoxyde de mercure $HgO.SO^3$.

Carbonate d'oxydule de mercure.

§ 1089. Si l'on verse une dissolution de carbonate de soude dans une dissolution d'azotate d'oxydule de mercure, on obtient un précipité grenu blanc qui a pour formule $Hg^2O.CO^2$.

Sels de protoxyde de mercure, HgO.

§ 1090. Les sels neutres de protoxyde de mercure, HgO, sont incolores, mais les sels basiques sont jaunes. Leurs dissolutions présentent les réactions suivantes :

La potasse et la soude caustique, en excès, donnent un précipité jaune de protoxyde. L'ammoniaque donne, en général, des précipités blancs, renfermant de l'ammoniaque ou ses éléments.

Le carbonate de potasse donne un précipité rouge, qui ne se dis-

sout pas dans un excès de réactif. Le carbonate d'ammoniaque produit une précipité blanc.

Les phosphates et arséniates alcalins forment des précipités blancs, facilement solubles dans un excès d'acide.

L'acide sulfhydrique, versé en petite quantité, produit un précipité blanc, qui renferme à la fois de l'acide sulfhydrique et les éléments du sel mercuriel; l'hydrogène sulfuré, employé en plus grande quantité, produit un précipité orangé. Mais, si l'on fait digérer la dissolution du sel mercuriel avec un excès d'acide sulfhydrique, le précipité devient noir; il se compose alors de sulfure de mercure HgS. Les sulfhydrates alcalins donnent également des précipités blancs ou orangés quand on les emploie en petite quantité : mis en excès ils rendent le précipité noir.

Le cyanoferrure de potassium précipite en blanc les dissolutions des sels de protoxyde de mercure; mais ce précipité se colore en bleu par un séjour prolongé à l'air. Le cyanoferrure de mercure se décompose alors; il se forme du cyanure simple de mercure qui se dissout, et du bleu de Prusse se sépare.

L'iodure de potassium donne un précipité d'un beau rouge, qui peut se dissoudre et dans un excès de l'iodure alcalin et dans un excès du sel mercuriel. Dans les deux cas, il se forme des iodures doubles solubles.

L'acide chlorhydrique et les dissolutions des chlorures solubles ne précipitent pas les sels de protoxyde de mercure, à moins que ceux-ci ne soient en dissolution très-concentrée. Ce caractère les distingue très-nettement des sels d'oxydule de mercure, qui donnent, dans ce cas, un précipité blanc Hg^2Cl, quelle que soit leur dissolution. Pour reconnaître si une dissolution mercurielle renferme à la fois des sels d'oxydule et des sels de protoxyde de mercure, on y verse de l'acide chlorhydrique. Tout le mercure qui existait à l'état d'oxydule, se précipite sous forme de chlorure Hg^2Cl; le mercure qui se trouvait à l'état de protoxyde reste dissous. Il suffit donc de s'assurer si la dissolution filtrée produit un précipité jaune de protoxyde de mercure par la potasse, ou un précipité rouge avec l'iodure de potassium.

Azotate de protoxyde de mercure.

§ 1091. On obtient l'azotate de protoxyde de mercure en dissolvant à chaud du mercure dans un excès d'acide azotique, et faisant bouillir le sel avec de l'acide azotique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. On peut admettre que le sel neutre existe dans la dissolution acide; mais, si l'on évapore celle-ci, il se

dépose, par le refroidissement, des cristaux d'azotate basique, $2HgO.AzO^5+2HO$. On ne parvient pas non plus à séparer l'azotate neutre en versant de l'alcool dans la dissolution; c'est encore de l'azotate bibasique qui se précipite. Cependant, la dissolution avec excès d'acide, évaporée à consistance sirupeuse, abandonne des cristaux d'azotate neutre, quand on l'expose pendant quelque temps dans un mélange réfrigérant. Si l'on dissout les azotates précédents dans une grande quantité d'eau, ils se décomposent et donnent un précipité blanc, dont la formule est $3HgO.AzO^5+HO$. Ce précipité est remarquable par sa grande stabilité, car il se dissout difficilement dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique. Bouilli avec de l'eau, il abandonne encore de l'acide; une ébullition suffisamment prolongée le changerait probablement en oxyde. Si l'on fait bouillir une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure avec du mercure métallique, on obtient de l'azotate d'oxydule $Hg^2O.AzO^5$.

Sulfate de protoxyde de mercure.

§ 1092. On obtient le sulfate de protoxyde de mercure en faisant chauffer du mercure métallique avec de l'acide sulfurique concentré, employé en excès; le mercure se change en une poudre cristalline blanche. Mais il faut prolonger l'évaporation avec l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs abondantes de cet acide, sans quoi le sulfate de protoxyde de mercure se trouverait mêlé à du sulfate d'oxydule. On prépare souvent ce composé dans les fabriques de produits chimiques, parce qu'on s'en sert pour la préparation du chlorure de mercure HgCl, ou sublimé corrosif. On fait alors chauffer dans une cornue de verre 1 partie de mercure et un peu plus de 1 partie d'acide sulfurique concentré. Lorsque le mercure métallique a disparu, on continue à chauffer dans un bain de sable jusqu'à la dessiccation complète du produit. Le sulfate ainsi obtenu est anhydre. Il se décompose, quand on le traite par une grande quantité d'eau, en un sel basique jaune $3HgO.SO^3$, employé en médecine sous le nom de *turbith minéral*, et en un sel avec grand excès d'acide qui cristallise par l'évaporation de la liqueur. Le turbith minéral se décompose lui-même quand on le fait bouillir avec de l'eau, et il ne reste finalement que de l'oxyde de mercure.

Chrômate de protoxyde de mercure.

§ 1093. On connaît deux chrômates de protoxyde de mercure; ils ont pour formules $3HgO.CrO^3$ et $4HgO.CrO^3$. On obtient le premier en versant de l'azotate de protoxyde de mercure dans une dis-

solution de bichrômate de potasse, ou en faisant bouillir de l'oxyde jaune de mercure avec le bichrômate : c'est un précipité rouge brique. On obtient le chrômate $4HgO.CrO^3$, en faisant bouillir pendant longtemps la variété rouge de protoxyde de mercure avec la dissolution de bichrômate de potasse.

Carbonates de protoxyde de mercure.

§ 1094. Si l'on verse, goutte à goutte, une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure dans une dissolution de carbonate neutre de potasse employée en grand excès, il se forme un précipité brun ocreux de carbonate de protoxyde de mercure ayant pour formule $4HgO.CO^2$. Si l'on fait la même expérience en remplaçant le carbonate neutre alcalin par du bicarbonate, on obtient un précipité brun dont la formule est $3HgO.CO^2$. Les précipités qui se forment quand on verse les carbonates alcalins dans la dissolution de l'azotate de mercure sont très-complexes, parce qu'il se dépose d'abord des sous-azotates de mercure.

Fulminate de mercure.

§ 1095. Ce composé, éminemment explosif, est une combinaison de protoxyde de mercure avec un acide, l'*acide fulminique*, formé de cyanogène et d'oxygène, et qui a pour formule CyO ou C^2AzO; on s'en sert pour fabriquer les amorces des fusils à percussion. On prépare le fulminate de mercure en faisant réagir de l'alcool sur de l'azotate acide de protoxyde de mercure. On dissout 1 partie de mercure dans 12 parties d'acide azotique à 35 ou 40° de l'aréomètre de Baumé, et l'on ajoute, peu à peu, à la dissolution 11 parties d'alcool à 86 centièmes. On élève lentement la température, et bientôt il se manifeste une vive réaction accompagnée d'un dégagement abondant de vapeurs rutilantes. La liqueur abandonne, par le refroidissement, des petits cristaux d'un blanc jaunâtre.

On fait ordinairement cette opération dans de grandes cornues en verre, auxquelles on adapte des appareils bien refroidis, afin de condenser, le plus complétement possible, les vapeurs qui se dégagent. Ces vapeurs peuvent remplacer une partie de l'acool pour une opération suivante.

Le fulminate de mercure est un des composés les plus explosibles que l'on connaisse; on doit le manier avec les plus grandes précautions, surtout quand il est sec. Il détone lorsqu'on le frotte contre un corps dur. Il se dissout facilement dans l'eau bouillante ; mais la plus grande partie se dépose en cristaux pendant le refroidissement.

La matière fulminante des capsules des fusils à percussion se forme avec le fulminate de mercure, préparé comme nous venons de le dire, et après qu'il a été lavé à l'eau froide. On laisse la matière s'égoutter jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus que 20 pour 100 environ d'eau; on la mêle ensuite avec les $\frac{1}{10}$ de son poids de nitre; on broie ce mélange sur une table de marbre avec une molette de bois de gaïac. On introduit ensuite une petite quantité de cette pâte dans chaque capsule en cuivre, et on laisse sécher. On recouvre souvent la matière fulminante contenue dans la capsule, d'une faible couche de vernis qui la préserve de l'humidité.

OXYDE AMMONIO-MERCURIQUE.

§ 1096. Si l'on traite le protoxyde de mercure, HgO, par un grand excès d'ammoniaque liquide parfaitement caustique, on obtient une poudre jaune qu'on lave rapidement, et que l'on sèche en l'exposant sous une cloche en présence de quelques fragments de chaux vive. La composition de cette substance est exprimée par $4HgO.AzH^3+2HO$, mais il convient d'écrire sa formule $3HgO.HgAzH^2+3HO$. On donne à cette substance le nom d'*oxyde ammonio-mercurique*. Il est essentiel de faire cette préparation à l'abri du contact de l'air, sans quoi, la combinaison absorberait promptement l'acide carbonique, et l'on obtiendrait un mélange d'oxyde ammonio-mercurique et de carbonate du même oxyde. On place, à cet effet, l'oxyde de mercure dans un flacon que l'on remplit complétement d'une dissolution concentrée d'ammoniaque parfaitement caustique, et que l'on bouche ensuite. On peut employer, soit la variété jaune, soit la variété rouge de protoxyde de mercure. Mais l'oxyde rouge se transforme beaucoup plus lentement en oxyde ammonio-mercurique; il faut prolonger le contact pendant plusieurs jours et agiter fréquemment le flacon. L'hydrate d'oxyde ammonio-mercurique, abandonné pendant longtemps dans le vide sec, perd successivement son eau; et, si on l'abandonne ainsi jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, il reste une poudre brune, qui est l'oxyde ammonio-mercurique anhydre $3HgO.HgAzH^2$. Cette déshydratation se fait très-rapidement à une température de 130°, sans qu'il y ait décomposition de la substance.

L'hydrate d'oxyde ammonio-mercurique est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Une dissolution froide de potasse caustique est à peu près sans action sur ce composé; à la température de l'ébullition, il se dégage de l'ammoniaque, mais il faut continuer l'ébullition pendant longtemps pour obtenir une décomposition complète.



L'oxyde ammonio-mercurique anhydre présente encore une plus grande stabilité, car la potasse ne le décompose que si on chauffe jusqu'à fusion de l'alcali. L'oxyde ammonio-mercurique présente tous les caractères d'une base énergique ; il se combine avec les acides, et forme des sels parfaitement définis. Il absorbe l'acide carbonique presque aussi facilement que la chaux et la baryte ; son carbonate ne se décompose pas à 100°. Il chasse l'ammoniaque de ses sels, aussi nettement que le font la chaux et la baryte. La proportion d'oxyde ammonio-mercurique, représentée par la formule $3HgO.HgAzH^2$, correspond à 1 équivalent d'une base RO, et sature 1 équivalent d'acide. On a obtenu, jusqu'ici, les combinaisons suivantes :

Base hydratée...........	$3HgO.HgAzH^2+3HO$
Hydrate intermédiaire....	$3HgO.HgAzH^2+HO$
Base anhydre...........	$3HgO.HgAzH^2$
Sulfate.................	$(3HgO.HgAzH^2).SO^3$
Carbonate hydraté.......	$(3HgO.HgAzH^2).CO^2+HO$
Carbonate séché à 135°...	$(3HgO.HgAzH^2).CO^2$
Oxalate................	$(3HgO.HgAzH^2).C^2O^3$
Azotate.................	$(3HgO.HgAzH^2).AzO^5+HO$
Brômate	$(3HgO.HgAzH^2).BrO^5$.

On connaît, en outre, plusieurs chlorures et iodures qui dérivent de l'oxyde ammonio-mercurique par des réactions semblables à celles par lesquelles les oxydes métalliques ordinaires se transforment en chlorures et iodures. Les formules de ces composés sont :

Chlorure...............	$(2HgO.HgCl).HgAzH^2$
Autre chlorure..........	$3HgCl.HgAzH^2$
Iodure.................	$(2HgO.HgIo).HgAzH^2$

Sulfate d'oxyde ammonio-mercurique.

§ 1097. Si l'on projette, peu à peu, du sulfate de protoxyde de mercure $HgO.SO^3$ dans de l'ammoniaque caustique, ce sel s'y dissout en très-grande quantité ; mais, si l'on étend la liqueur de beaucoup d'eau, il se forme un précipité blanc abondant, connu depuis longtemps sous le nom de ***turbith ammoniacal***, et que l'on peut regarder comme le sulfate ammonio-mercurique $(3HgO.HgAzH^2).SO^3$. La composition de ce produit ne paraît cependant pas constante.

Carbonate d'oxyde ammonio-mercurique.

§ 1098. Ce sel se prépare facilement par la combinaison directe de l'acide carbonique avec l'oxyde ammonio-mercurique mis en

suspension dans l'eau. On obtient un composé insoluble jaune, qui est du carbonate hydraté. Il perd son eau vers 140°, et passe à l'état de carbonate anhydre.

Oxalate d'oxyde ammonio-mercurique.

§ 1099. On obtient l'oxalate d'oxyde ammonio-mercurique en faisant digérer, avec de l'ammoniaque caustique en excès, de l'oxalate de protoxyde de mercure obtenu par double décomposition. Il se produit une poudre blanche, grenue, qui fait explosion quand on la chauffe.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE SOUFRE.

§ 1100. Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la dissolution d'un sel d'oxydule de mercure, on obtient un précipité noir, qui est le *sulfure de mercure* Hg^2S, correspondant à l'oxydule Hg^2O; mais, si l'on élève la température, ce précipité se transforme rapidement, même au milieu de l'eau, en protosulfure HgS et en mercure métallique.

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la dissolution d'un sel de protoxyde de mercure, on obtient d'abord un précipité blanc, qui est une combinaison de protosulfure de mercure avec le sel mercuriel soumis à la réaction. Ainsi, le sulfate de protoxyde de mercure, $HgO.SO^3$, se transforme en un composé qui a pour formule $HgO.SO^3+2HgS$; l'azotate de protoxyde de mercure, $HgO.AzO^5$, donne la combinaison $HgO.AzO^5+2HgS$, le protochlorure de mercure HgCl, donne le produit $HgCl+2HgS$. Mais, si l'on prolonge le courant de gaz sulfhydrique jusqu'à ce que la liqueur en soit complétement saturée, le precipité devient noir, et il est alors entièrement formé de sulfure de mercure HgS. Chauffé dans une cornue, ce précipité se sublime complétement sans altération, et donne un produit rouge, à texture fibreuse cristalline, et présentant la même composition que le précipité noir; on lui donne le nom de *cinabre*. On obtient la même combinaison en broyant, pendant longtemps, du mercure avec du soufre; il se forme une matière noire que l'on emploie quelquefois en médecine sous le nom d'*éthiops minéral*. Pour obtenir le sulfure de mercure HgS, il est convenable de broyer ensemble 6 parties de mercure et 1 partie de soufre; la matière noire qui en résulte donne du cinabre par sublimation. Le sulfure de mercure HgS se trouve dans la nature, le plus souvent sous forme de masses compactes d'un rouge foncé, quelquefois, cependant, en cristaux transparents d'un beau rouge, qui dérivent d'un rhomboèdre de 71°. C'est le principal minerai du mercure.

Sous la pression ordinaire de l'atmosphère, le cinabre se volatilise avant d'entrer en fusion ; il produit une vapeur d'un jaune brun dont la densité est 5,4. La densité du cinabre solide est de 8,1 à la température ordinaire.

Le sulfure de mercure HgS se présente quelquefois avec une couleur rouge plus belle que celle du cinabre sublimé ; il est employé dans la peinture à l'huile et à l'aquarelle sous le nom de *vermillon*. Le plus beau vermillon se prépare par la réaction sous l'influence de l'eau, des polysulfures alcalins sur le sulfure noir de mercure. On triture ensemble pendant 2 ou 3 heures, dans un mortier, 300 parties de mercure et 114 parties de soufre, et l'on y ajoute 75 parties de potasse et 400 parties d'eau. On maintient le tout à une température d'environ 45°, en remuant de temps en temps. Le précipité noir rougit rapidement, et lorsqu'il atteint la nuance convenable, on le lave rapidement à l'eau chaude. Si l'on prolongeait plus longtemps l'action du sulfure alcalin, la matière brunirait de nouveau. On obtient également du vermillon d'une belle nuance en chauffant, pendant longtemps, à une température moyenne de 50°, du cinabre ordinaire, réduit en poudre impalpable, avec une dissolution de sulfure alcalin. Le changement de couleur que le sulfure de mercure noir éprouve ainsi au contact des sulfures alcalins, n'a pas encore été convenablement expliqué.

On fabrique le cinabre en grand dans les usines où l'on traite les minerais de mercure. A Idria en Carinthie, on place dans des petites tonnes en bois 100 parties de mercure et 18 parties de soufre pulvérisé. On fait tourner ces tonnes pendant 3 ou 4 heures autour de leur axe horizontal, et il se forme ainsi du sulfure noir que l'on sublime dans des vases en fonte ; ces vases sont recouverts par des chapiteaux de terre cuite sur lesquels le cinabre se condense.

Le cinabre se grille facilement au contact de l'air ; de l'acide sulfureux se dégage, et le mercure métallique distille. Il est facilement décomposé par l'hydrogène, le charbon, et par un grand nombre de métaux. Les acides non oxydants l'attaquent très-difficilement ; mais il est facilement attaqué par l'acide azotique concentré, et surtout, par l'eau régale.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE CHLORE.

§ 1101. On connaît deux combinaisons du mercure avec le chlore :
Le sous chlorure Hg^2Cl, appelé *calomel ;*
Le protochlorure HgCl, communément nommé *sublimé corrosif*.
La plupart des chimistes donnent encore aujourd'hui le nom de

protochlorure de mercure au calomel Hg^2Cl, et celui de *bichlorure* au sublimé corrosif $HgCl$. Nous n'avons pas conservé ces noms parce qu'ils sont en contradiction avec les règles de la nomenclature et avec les formules chimiques que l'on s'accorde à donner à ces corps. Nous croyons devoir insister particulièrement sur cette circonstance, afin de prévenir les méprises qui pourraient dans ce cas avoir beaucoup de gravité, parce qu'il s'agit de substances employées en médecine.

On peut préparer le sous-chlorure Hg^2Cl, en versant une dissolution d'azotate d'oxydule de mercure dans une dissolution étendue de sel marin; le chlorure de mercure Hg^2Cl se précipite sous forme d'une poudre blanche. On peut l'obtenir egalement par la réaction du mercure métallique sur le protochlorure de mercure $HgCl$, ou sublimé corrosif. A cet effet on mêle 4 parties de sublimé corrosif et 3 parties de mercure, et on les broie longtemps ensemble, tout en maintenant la matière mouillée avec un peu d'alcool, pour éviter les poussières malfaisantes du sublimé corrosif. On chauffe ensuite le mélange au bain de sable, dans une seconde fiole. Le calomel se sublime et vient se condenser sur les parois supérieures de la fiole. Comme le produit peut être mélangé de sublimé corrosif, il est essentiel de réduire la matière en poudre fine, et de la laver à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par la potasse ou par l'hydrogène sulfuré. Dans les fabriques de produits chimiques, on prépare le calomel en chauffant un mélange de sulfate d'oxydule de mercure $Hg^2O.SO^3$ et de sel marin. Mais, comme la préparation du sulfate d'oxydule de mercure présente quelque difficulté, on remplace ce sel par un mélange de sulfate de protoxyde de mercure $HgO.SO^3$ et de mercure métallique. On prend 16 parties de mercure et on les divise en deux portions égales; on transforme la première portion en sulfate de protoxyde (§ 1092), et l'on y mêle intimement la seconde portion; on broie le mélange avec 3 parties de sel marin, et on le soumet à la distillation.

Le calomel employé dans les pharmacies doit être en poudre très-fine, parce qu'il est alors plus facile de le débarrasser complétement du sublimé corrosif, qui exerce une action très-délétère sur l'économie animale. On l'obtient immédiatement en poudre impalpable, en opérant la distillation dans un vase dont le col, large et court, est engagé dans un vaste récipient où la vapeur de calomel se condense avant de toucher les parois. On se sert ordinairement comme récipient, d'une fontaine de grès. Le calomel ainsi obtenu doit être lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus par la potasse ni par l'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on soumet de grandes masses de calomel à la sublimation on obtient souvent de beaux cristaux transparents, qui sont des prismes à base carrée, terminés par un pointement octaédrique. Ces cristaux, remarquables par leur grand pouvoir réfringent et dispersif, appartiennent au 2ᵉ système cristallin. Le sous-chlorure de mercure se décompose lentement sous l'influence de la lumière, il prend une teinte grise; du chlore se dégage et une portion du mercure devient libre. La densité de ce corps est 6,5. Il fond et se volatilise à peu près à la même température, sous la pression ordinaire de l'atmosphère. La densité de sa vapeur est de 8,2; le chlorure gazeux est donc composé de

1 volume vapeur de mercure......	6,976
$\frac{1}{2}$ » chlore................	1,220
1 volume chlorure gazeux Hg^2Cl...	8,196

Le calomel est extrêmement peu soluble dans l'eau; une dissolution de 1 partie d'acide chlorhydrique dans 250 000 parties d'eau est encore très-sensiblement troublée par l'azotate d'oxydule de mercure. L'acide chlorhydrique l'attaque avec le temps à la température de l'ébullition; du mercure métallique se sépare, et du protochlorure HgCl se dissout. L'acide azotique concentré le transforme promptement en sublimé corrosif et en azotate de protoxyde de mercure. L'eau régale et une dissolution de chlore le dissolvent à l'état de protochlorure HgCl. Le calomel se combine facilement avec le gaz ammoniac sec; il en résulte une combinaison noire qui a pour formule $Hg^2Cl + AzH^3$. Traité par l'ammoniaque liquide, il donne une poudre grise qui a pour formule $Hg^2Cl.HgAzH^2$.

Le calomel est employé en médecine comme vermifuge et purgatif; on l'utilise également dans le traitement des maladies vénériennes.

Protochlorure de mercure, HgCl, ou *sublimé corrosif.*

§ 1102. On peut préparer le sublimé corrosif en dissolvant le mercure dans une eau régale renfermant un excès d'acide chlorhydrique. On reprend par l'eau bouillante; la plus grande partie du protochlorure de mercure se dépose en cristaux aciculaires, pendant le refroidissement de la liqueur. On prépare ordinairement ce composé en grand, en chauffant au bain de sable, dans une cornue ou dans une grande fiole, un mélange de sulfate de protoxyde de mercure $HgO.SO^3$ et de sel marin; le protochlorure de mercure se sublime sur les parois supérieures du vase distillatoire. Comme les

vapeurs du sublimé corrosif sont très-délétères, il est essentiel de faire cette sublimation sous une hotte qui tire bien. Le sulfate de protoxyde de mercure renferme souvent un peu de sulfate d'oxydule qui donne du calomel par sa réaction sur le sel marin. Pour éviter cet inconvénient, on ajoute ordinairement au mélange un peu de peroxyde de manganèse. Le sublimé corrosif fond à une température notablement inférieure à celle à laquelle il distille sous la pression ordinaire de l'atmosphère; on utilise cette propriété pour donner plus de consistance au produit sublimé. A cet effet on donne un coup de feu à la fin de l'opération, et le sublimé, subissant un commencement de fusion, s'agrége plus fortement. Lorsque les vases distillatoires sont refroidis, on les brise et on en retire des pains de sublimé corrosif.

Le protochlorure de mercure est incolore, sa densité est de 6,5. Il fond à 265° environ, et il bout vers 295° sous la pression ordinaire de l'atmosphère. Sa vapeur est incolore; elle a une densité de 9,42. Le protochlorure gazeux renferme donc :

1 volume vapeur de mercure........	6,976
1 volume chlore..................	2,440
1 volume chlorure gazeux HgCl......	9,416

Le sublimé corrosif se dissout dans 16 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante : la courbe de solubilité de ce corps est représentée sur la planche de la page 71 (tome II). L'alcool le dissout en plus grande proportion que l'eau : 2 $\frac{1}{3}$ d'alcool absolu froid et 1 $\frac{1}{2}$ d'alcool bouillant dissolvent 1 partie de sublimé corrosif. Il est aussi très-soluble dans l'éther, car il se dissout dans 3 parties d'éther froid.

Le protochlorure de mercure se dissout en grande quantité, surtout à chaud, dans une dissolution d'acide chlorhydrique. La liqueur se prend en masse cristalline par le refroidissement.

Le sublimé corrosif est souvent employé dans les laboratoires comme agent de chloruration; ainsi, nous avons vu (§ 944) qu'on obtenait du bichlorure d'étain en distillant un mélange de 1 partie d'étain en limaille et de 5 parties de sublimé. Plusieurs substances lui enlèvent aussi, par voie humide, une portion de son chlore, et le font passer à l'état de protochlorure; ces décompositions se font plus facilement sous l'influence de la lumière solaire.

Le sublimé corrosif est quelquefois employé en médecine, principalement dans le traitement des maladies vénériennes; mais c'est un médicament dangereux, et qui ne doit être administré qu'avec prudence. On s'en sert avec avantage pour empêcher les bois d'être

attaqués par les insectes. On empêche notamment l'établissement des punaises dans les bois de lit, en imbibant ceux-ci d'une faible dissolution de sublimé corrosif. On conserve également les objets d'histoire naturelle et les préparations anatomiques, en les imprégnant de sublimé corrosif.

Le protochlorure de mercure forme, avec les chlorures métalliques, un grand nombre de chlorures doubles cristallisables. On a obtenu jusqu'à trois de ces combinaisons avec le chlorure de potassium; elles ont pour formules $KCl + HgCl + HO$, $KCl + 2HgCl + 2HO$ et $KCl + 4HgCl + 4HO$. Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, on n'a préparé jusqu'ici qu'une seule combinaison; sa formule est $AzH^3.HCl + HgCl + HO$; elle est isomorphe avec la combinaison correspondante du chlorure de potassium.

Lorsqu'on verse des alcalis caustiques ou des carbonates alcalins dans une dissolution de sublimé corrosif, on obtient des composés très-variables, suivant les proportions des substances réagissantes, suivant la température et l'état de concentration des liqueurs. Avec les alcalis en excès, on produit de l'oxyde jaune ou de l'oxyde rouge de mercure, mais, en employant les alcalis en proportions plus faibles et variables, on obtient des précipités tantôt gris, tantôt rouges ou violacés, qui sont des oxychlorures ayant pour formules $2HgO.HgCl$, $3HgO\ HgCl$, $4HgO.HgCl$. On obtient des oxychlorures analogues, en faisant bouillir de l'oxyde de mercure avec une dissolution de sublimé corrosif.

De l'ammoniaque, versée dans une dissolution de sublimé corrosif, donne des précipités blancs, qui rendent la liqueur émulsive, et dont la composition est très-variable. On les confond depuis longtemps sous le nom de *précipité blanc*, mais on est parvenu à distinguer parmi eux plusieurs composés définis. Si l'on verse la dissolution de sublimé corrosif dans une dissolution d'ammoniaque caustique, et qu'on lave le précipité à l'eau froide, on obtient une substance blanche, dont la formule est Hg^2ClAzH^2, et nommée *chloramidure de mercure*, parce que l'on admet qu'elle renferme la combinaison AzH^2, qui porte le nom d'*amide* (§ 514). La réaction qui donne naissance à ce produit est représentée par l'équation suivante :

$$2HgCl + 2AzH^3 = AzH^3.HCl + Hg^2ClAzH^2.$$

On donne aussi quelquefois à ce corps la formule $HgCl.HgAzH^2$. Il se décompose par l'eau bouillante. Soumis à l'action de la chaleur, il abandonne d'abord de l'ammoniaque, du chlorure de mercure ammoniacal $2Hg^2Cl.AzH^3$, et il laisse dans la cornue un composé

rouge, qui ne se détruit qu'à une température de 350°, et dont la composition est représentée par la formule $2HgCl + AzHg^3$.

En faisant bouillir le chloramidure de mercure avec de l'eau, jusqu'à ce que la matière ne subisse plus d'altération, on obtient un composé jaune qui a pour formule $(2HgO.HCl)HgAzH^2$; on peut le regarder comme le chlorure de l'oxyde ammonio-mercurique $3HgO.HgAzH^2$; en effet, quand on le traite par la potasse, il se transforme en oxyde ammonio-mercurique.

Si l'on verse l'ammoniaque caustique, goutte à goutte, dans la dissolution du sublimé corrosif, en ayant soin de maintenir toujours ce dernier corps en grand excès, on obtient un précipité blanc, dont on peut écrire la formule $3HgCl.HgAzH^2$; on le regarde alors comme de l'oxyde ammonio-mercurique dans lequel tout l'oxygène est remplacé par une quantité équivalente de chlore. Ce composé s'altère promptement, même par les lavages à l'eau froide.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE BRÔME.

§ 1103. Le mercure forme avec le brôme deux combinaisons qui correspondent aux deux chlorures. On obtient le brômure Hg^2Br, en versant une dissolution de brômure de potassium dans de l'azotate d'oxydule de mercure; le précipité qui se forme est à peu près insoluble dans l'eau; il se volatilise sans altération. Le brômure de mercure HgBr s'obtient en versant du brôme en excès sur du mercure recouvert d'une couche d'eau; le mercure se dissout promptement à l'état de protobrômure que l'on peut obtenir cristallisé en évaporant la liqueur. Le protobrômure de mercure peut être sublimé sans altération; il forme avec les brômures alcalins des composés cristallisables.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC L'IODE.

§ 1104. Si l'on verse de l'iodure de potassium dans une dissolution de sublimé corrosif, on obtient un précipité rouge de protoiodure de mercure HgIo. On produit le même composé en triturant des quantités équivalentes d'iode et de mercure, avec un peu d'alcool pour favoriser la réaction. Le protoiodure de mercure se dissout en grande quantité dans une dissolution chaude d'iodure de potassium; la liqueur, en refroidissant, laisse déposer une partie de ce protoiodure en beaux cristaux rouges. Si l'on chauffe l'iodure rouge de mercure, il change brusquement de couleur et devient d'un jaune clair; si on le chauffe davantage, il fond en un liquide jaune, et se sublime sous forme de cristaux jaunes. L'iodure jaune



fondu, et les gros cristaux jaunes conservent souvent leur couleur, même après le refroidissement; mais, si l'on brise la matière, elle devient rouge, d'abord à l'endroit de la rupture, puis la transformation se propage successivement dans toute la masse. Ce changement de couleur est très-rapide lorsqu'on réduit la matière en poudre. Le protoiodure de mercure se présente donc sous deux modifications qui se distinguent par leur couleur ; mais elles affectent aussi deux formes cristallines différentes; car la forme primitive des cristaux rouges est un octaèdre à base carrée du 2e système cristallin, tandis que les cristaux jaunes appartiennent au 4e système.

Le protoiodure de mercure se volatilise sans altération; la densité de sa vapeur a été trouvée de 15,68; c'est la densite la plus forte qui ait encore été trouvée pour un corps gazeux. Le protoiodure de mercure est très-peu soluble dans l'eau ; il faut environ 150 parties d'eau pour en dissoudre 1 partie.

On obtient un iodure de mercure Hg^2Io, en versant de l'iodure de potassium dans une dissolution d'azotate d'oxydule de mercure. C'est un précipité vert sale, qui se volatilise sans altération quand on le chauffe rapidement, et qui se décompose, au contraire, en protoiodure de mercure $HgIo$ et en mercure métallique quand on le chauffe lentement.

COMBINAISON DU MERCURE AVEC LE CYANOGÈNE.

§ 1105. On ne connaît qu'une seule combinaison du mercure avec le cyanogène, elle correspond au protoxyde HgO. On opère cette combinaison en dissolvant du protoxyde de mercure dans de l'acide cyanhydrique. On emploie pour cela l'acide cyanhydrique dilué que l'on obtient par la distillation du cyanoferrure de potassium avec de l'acide sulfurique étendu. On prépare ordinairement le cyanure de mercure dans les laboratoires, en faisant bouillir 2 parties de bleu de Prusse, 1 partie de protoxyde de mercure et 8 parties d'eau. On filtre la dissolution bouillante, et elle abandonne par le refroidissement, des cristaux prismatiques blancs de cyanure de mercure anhydre, $HgCy$ ou HgC^2Az. Il arrive souvent que la liqueur contient un peu de fer en dissolution, on la fait bouillir alors avec un peu de protoxyde de mercure qui précipite l'oxyde de fer. On obtient également du cyanure de mercure en faisant bouillir 2 parties de cyanoferrure de potassium avec 3 parties de sulfate de protoxyde de mercure, dissoutes dans 15 à 20 parties d'eau. La liqueur abandonne, par le refroidissement, des cristaux de cyanure de mercure.

L'affinité du mercure pour le cyanogène est considérable, car l'oxyde de mercure décompose le cyanure de potassium; il se forme de la potasse et du cyanure de mercure. Le protoxyde de mercure se dissout dans le cyanure de mercure par une ébullition prolongée; la liqueur dépose ensuite des cristaux d'oxycyanure de mercure. Le cyanure de mercure se combine avec un grand nombre de cyanures métalliques, et donne des cyanures doubles cristallisables. Le cyanure double de mercure et de potassium cristallise en octaèdres réguliers; il a pour formule KCy + HgCy. Le cyanure de mercure se combine aussi avec les chlorures, brômures et iodures alcalins; plusieurs de ces combinaisons cristallisent très-bien.

COMBINAISON DU MERCURE AVEC L'AZOTE.

§ 1106. Si l'on fait passer du gaz ammoniac sec sur du protoxyde de mercure préparé par voie humide, jusqu'à ce que celui-ci ne puisse plus en absorber, et qu'on chauffe ensuite lentement le produit jusqu'à 150° dans un bain d'huile, en maintenant le courant d'ammoniaque, on obtient une poudre brune qui est une combinaison du mercure avec l'azote, et a pour formule Hg^3Az. La matière est ordinairement mêlée avec un peu d'oxydule de mercure que l'on enlève avec de l'acide azotique faible. L'azoture de mercure détone par la chaleur; il détone également par la percussion, et au contact de l'acide sulfurique concentré, quand il a été convenablement préparé. Les acides le dissolvent en produisant des mélanges de sels mercuriels et ammoniacaux.

Dosage du mercure; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 1107. On dose généralement le mercure à l'état métallique, mais, quelquefois aussi, à l'état de chlorure Hg^2Cl. Pour séparer le mercure de ses composés, dans des conditions où l'on puisse peser le métal très-exactement, on prend un tube *ab* de verre peu fusible, semblable à ceux que l'on emploie pour l'analyse des substances organiques; on l'étire à une de ses extrémités pour lui donner la forme que représente la figure 578; c'est-à-dire qu'on pratique à une de ses extrémités une ampoule de verre A entre deux parties effilées. C'est dans cette ampoule que doit se condenser le mercure. On tasse un peu d'amiante en *a* à l'extrémité large du tube; on verse par-dessus une colonne de chaux vive, puis on introduit



Fig. 578.

en c la substance mercurielle exactement pesée ; enfin, on achève de remplir le tube avec de la chaux. Cela fait, on dispose le tube sur un fourneau long en tôle, et l'on fait arriver par l'extrémité *b* un courant de gaz hydrogène sec. On chauffe d'abord la portion antérieure du tube *ca*, qui renferme la chaux, et l'on avance successivement les charbons vers l'extrémité *b*. Le produit mercuriel se décompose, le mercure est entraîné à l'état de vapeur par le gaz hydrogène et se condense dans la petite ampoule A, souvent il s'y dépose en même temps une petite quantité d'eau, mais elle ne tarde pas à être enlevée par le gaz hydrogène sec. A la fin de l'expérience, on détache l'ampoule A, et on la pèse avec le mercure qu'elle contient ; puis on fait sortir le mercure, et, pour plus de sûreté, on lave intérieurement l'ampoule avec un peu d'acide azotique, puis avec de l'eau distillée. L'ampoule étant vide et bien sèche, on la pèse et l'on connaît le poids de mercure qui s'y est condensé. Pour que cette expérience donne des résultats exacts il faut éviter que la température de l'ampoule ne s'élève, par suite de la condensation d'une grande quantité d'eau, car il y aurait perte d'un peu de vapeur de mercure qui serait entraînée.

Lorsque le produit mercuriel renferme de l'acide azotique, il faut remplacer la chaux par du cuivre métallique, afin de décomposer les vapeurs nitreuses qui attaqueraient le mercure dans l'ampoule A.

§ 1108. On profite ordinairement de la volatilité du mercure pour le séparer des autres métaux avec lesquels il est mélangé. Lorsqu'il est en dissolution dans les acides, on le précipite toujours par l'hydrogène sulfuré ; mais on ramène ensuite le précipité à l'état métallique, en chauffant le produit, mélangé d'un peu de chaux vive, dans un courant de gaz hydrogène. Lorsque le sulfure de mercure est mêlé à d'autres sulfures métalliques, ceux-ci s'en séparent, car le mercure passe seul à la distillation.

On précipite quelquefois de ses dissolutions le mercure à l'état métallique par une lame de fer, ou par du protochlorure d'étain ; mais il est encore nécessaire, pour être sûr de l'avoir à l'état de pureté, de le distiller dans le petit appareil que nous venons de décrire.

ALLIAGES DU MERCURE, OU AMALGAMES.

§ 1109. Le mercure se combine avec un très-grand nombre de métaux, et constitue des alliages, appelés *amalgames*, qui sont liquides quand le mercure domine beaucoup, et solides quand le métal avec lequel il est combiné se trouve en proportion considérable. Il suffit de la présence d'une très-petite quantité d'un métal

étranger, pour altérer profondément la fluidité du mercure et ses autres propriétés physiques.

Le mercure se combine avec le potassium et le sodium en dégageant de la chaleur; il forme des amalgames pâteux qui décomposent l'eau. Avec le plomb et l'étain il produit des amalgames dont la consistance varie selon la proportion du métal combiné. Si l'on chauffe ces amalgames de manière à les rendre parfaitement liquides, et qu'on les abandonne à un refroidissement lent, il s'en sépare des cristaux d'amalgames solides qui présentent des combinaisons à proportions définies. On rencontre dans la nature un amalgame d'argent, cristallisé en dodécaèdres réguliers; sa composition la plus habituelle est exprimée par la formule Hg^2Ag. Les amalgames se décomposent facilement par la chaleur et abandonnent complétement le mercure, qui distille.

Étamage des glaces.

§ 1110. Le *tain* des glaces est formé d'un amalgame d'étain. L'étamage des glaces se fait de la manière suivante. La lame de glace a été rendue plane et polie par les procédés que nous avons indiqués (§ 683). On prend une feuille d'étain de la même dimension que la glace, pour éviter les lignes de raccordement qui produiraient, sur la glace étamée, des raies très-difficiles à faire disparaître. On applique cette feuille sur une table de marbre bien dressée, encadrée de bois, et entourée de rigoles. Cette table est mobile et peut recevoir diverses inclinaisons. On la rend d'abord parfaitement horizontale, et l'on étend dessus la feuille d'étain en l'aplanissant avec une patte de lièvre; puis on l'imbibe complétement de mercure au moyen d'une petite quantité de ce métal que l'on promène avec la même patte sur toute la surface. On la recouvre ensuite d'une couche de mercure de 4 à 5 millimètres d'épaisseur. Cela fait, la lame de verre est apportée vers l'extrémité de la table, et on la coule sur la feuille d'étain, de manière que le bord de la lame pousse devant lui le mercure en excès, et le chasse dans les rigoles creusées autour de la table. La table, en se transportant ainsi parallèlement à elle-même, a refoulé une grande partie du mercure, sans qu'il reste de bulles d'air entre elle et la lame d'étain, et toutes les impuretés qui se trouvaient à la surface du mercure sont expulsées. On charge alors la glace de blocs de plâtre, distribués uniformément sur sa surface, et on incline la table pour faciliter l'écoulement du mercure exprimé par la pression. On abandonne ensuite la glace à elle-même pendant 15 à 20 jours, puis on

l'enlève. Le tain qui reste adhérent à la glace est composé d'environ 4 parties d'étain et 1 partie de mercure.

MÉTALLURGIE DU MERCURE.

§ 1111. Le principal minerai de mercure est le sulfure ou cinabre; ce minéral se trouve dans deux gisements géologiques différents. Tantôt il forme des filons dans les terrains de transition les plus anciens; tantôt il est disséminé dans des couches de grès, de schiste ou de calcaire compacte, qui paraissent appartenir à l'époque jurassique. Les fameuses mines d'Almaden, situées dans la province de la Manche, en Espagne, consistent en filons qui ont souvent plus de 15 mètres de puissance et qui traversent des schistes micacés de transition. Les mines d'Idria, en Illyrie, présentent un exemple du second mode de gisement. On rencontre souvent, en outre, le mercure à l'état natif, en petits globules disséminés dans des couches bitumineuses. Ce mercure natif se trouve toujours dans le voisinage des gisements de cinabre, et il est probable qu'il provient de certaines réactions chimiques qui se sont passées dans le sein de la terre.

La préparation du mercure, avec le cinabre, consiste, à Idria et à Almaden, à griller le minerai dans un appareil distillatoire; le soufre se brûle à l'état de gaz sulfureux, et le mercure, devenu libre, distille et se condense dans des chambres.

§ 1112. Les figures 579, 580 et 581 représentent l'appareil employé à Idria. A est un grand fourneau de grillage (fig. 579 et 581), muni des deux côtés d'une série de chambres de condensation C, C...D. Le minerai, en gros morceaux, est entassé sous une voûte *nn'*, percée d'un grand nombre d'ouvertures; on en remplit complétement l'espace V. Sur la seconde voûte *pp'*, on place le minerai en morceaux plus petits; enfin, sur la troisième *rr'* on charge le minerai en poussière et les résidus mercuriels des opérations précédentes. Ce minerai pulvérulent est placé dans des capsules en terre dont on remplit entièrement l'espace U. Lorsque le four est chargé, on allume le feu sur la grille F, et on élève successivement la température. Le sulfure de mercure se grille au milieu du courant d'air très-oxydant qui pénètre dans les fours par des petits canaux débouchant dans les espaces G, H; les vapeurs de mercure sont entraînées dans les chambres de condensation C, C, C, C. La plus grande partie du mercure se condense dans les trois premières chambres, d'où il coule dans des rigoles *abcd*, *a'b'c'd'* qui l'amènent dans un réservoir. Dans les dernières chambres il se condense beaucoup

d'eau et peu de mercure. Comme celui-ci est mêlé de beaucoup de poussière, on le recueille dans des rigoles séparées, puis on le purifie par filtration, et les résidus sont repassés dans le fourneau. Pour condenser dans les dernières chambres E, D, les dernières vapeurs

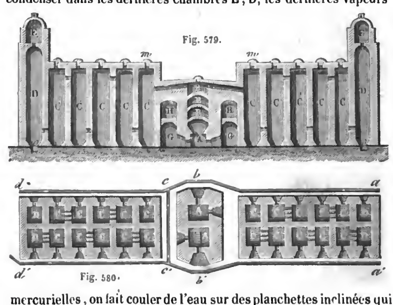


Fig. 579.

Fig. 580.

mercurielles, on fait couler de l'eau sur des planchettes inclinées qui s'étendent d'une paroi à l'autre, et entre lesquelles les gaz et les vapeurs sont obligés de circuler avant de se dégager dans l'atmosphère.

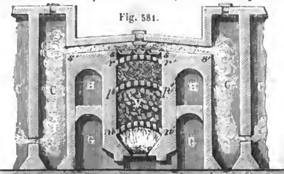


Fig. 581.

Le mercure est filtré à travers des toiles de coutil, puis renfermé dans des bouteilles en fer forgé. Chacune de ces bouteilles en contient environ 30 kilogrammes.

Le minerai d'Idria se compose de plusieurs espèces, suivant la nature des matières avec lesquelles le cinabre est intimement mélangé. Les minerais les plus riches se trouvent dans le calcaire, ils donnent de 50 à 60 pour 100 de mercure; on les nomme *stahlerz*,

Le *leberer z*, cinabre disséminé dans un schiste très-bitumineux, donne de 40 à 50 pour 100 de mercure. Les *ziegelerze* n'en contiennent que de 10 à 20 pour 100; le sulfure y est disséminé dans des schistes et des grès quartzeux.

§ 1113. Les filons d'Almaden présentent, dans certaines parties, du cinabre pur; mais la grande masse se compose du cinabre disséminé dans des gangues quartzeuses et argileuses, et ne donne que 10 pour 100 environ de mercure Les mines espagnoles fournissent annuellement plus de 22 000 quintaux de mercure.

A Almaden comme à Idria, le traitement consiste dans un grillage que l'on fait subir au minerai. Les figures 582 et 583 représen-

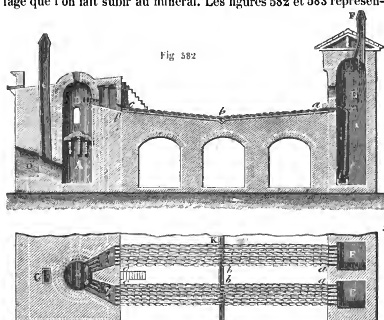


Fig 582

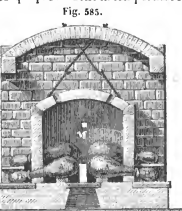
Fig. 583.

tent un des fourneaux; on leur donne dans le pays le nom de *buytrones*. Ce fourneau consiste dans un espace prismatique AB, sépare en 2 compartiments par une voûte en briques, percée d'ouvertures. Le minerai est entassé dans l'espace B au-dessus de la voûte; on place à la partie inférieure le minerai en gros fragments, on charge par-dessus des minerais en fragments plus petits, et l'on recouvre le tout de briquettes formées par un mélange d'argile, de minerai pulvérulent, et des poussières mercurielles que l'on obtient dans le

traitement. A la partie supérieure du four B, des ouvertures *p* communiquent avec des files d'allonges en terre, engagées les unes dans les autres et disposées sur une terrasse. La figure 584 représente quelques-unes de ces allonges, ou *aludelles*. Le mercure condensé suinte par les jointures des aludelles qui sont placées au niveau inférieur, et s'écoule dans une rigole *bb*, qui l'amène aux bassins de réception *m*, *n*, *n*. Les gaz, mêlés aux vapeurs mercurielles qui n'ont pas été condensées, se rendent dans une chambre E, où il se dépose des poussières mercurielles que l'on retire de temps en temps. Ces poussières donnent par filtration une certaine quantité de mercure coulant; les résidus sont pétris avec de l'argile et donnent les briquettes que l'on chauffe de nouveau dans le four, ainsi que nous l'avons dit plus haut. On brûle dans l'espace A, situé au-dessous de la voûte, des broussailles qui produisent la température convenable dans le four B. Le chauffage dure 12 ou 13 heures. On laisse ensuite le fourneau refroidir pendant 3 ou 4 jours; on sort les matières, et l'on dispose le four pour une nouvelle opération.

Fig. 584.

Fig. 585.



§ 1114. On exploite aussi des minerais de mercure dans le duché de Deux-Ponts. Ces minerais sont formés par des mélanges de cinabre et de calcaire. On se contente de les chauffer dans des espèces de cornues en terre A (fig. 585), munies d'allonges B également en terre, et établies les unes à côté des autres dans un fourneau de galère M. On place dans les récipients une certaine quantité d'eau; le sulfure de mercure est décomposé dans ce cas par la chaux, et il se forme du sulfure de calcium et du sulfate de chaux. Le mercure devenu libre se condense dans les récipients.

ARGENT.

Équivalent = 1350,0.

§ 1115. L'argent de nos monnaies et de nos objets d'orfévrerie n'est pas pur, il renferme une certaine proportion de cuivre. Pour préparer l'argent pur, on dissout le métal allié dans l'acide azotique, et on verse dans la dissolution du sel marin, qui précipite l'argent à l'état de chlorure insoluble, tandis que les autres métaux restent en dissolution. On mêle 100 parties de ce chlorure d'argent desséché avec 70 parties de craie et 4 ou 5 de charbon, et l'on introduit ce mélange dans un creuset d'argile que l'on porte à une forte chaleur blanche. De l'oxyde de carbone se dégage, il se forme du chlorure de calcium et de l'argent métallique. Après le refroidissement, l'argent forme, au fond du creuset, un culot qui est recouvert d'une scorie de chlorure de calcium.

L'argent se distingue parmi tous les métaux par sa belle couleur blanche et par un grand éclat qui ne se ternit pas à l'air à moins que celui-ci ne renferme des vapeurs sulfurées. Lorsqu'il est parfaitement poli, l'argent réfléchit plus de lumière et de chaleur qu'aucun autre métal; par suite, son pouvoir rayonnant pour la chaleur est très-faible. Un vase d'argent fermé conserve donc plus longtemps la chaleur du liquide qu'il contient, qu'un vase semblable de tout autre métal. La densité de l'argent est de 10,5. L'argent est plus dur que l'or, mais plus mou que le cuivre; l'addition d'une petite quantité de cuivre augmente sa dureté. Il est, après l'or, le métal le plus malléable; on peut le réduire par le battage en feuilles extrêmement minces, et l'étirer à la filière en fils très-fins. Il jouit aussi d'une assez grande ténacité, car un fil de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous une charge de 85 kilogrammes. L'argent fond à la chaleur blanche; on estime la température de sa fusion à environ 1000° du thermomètre à air. Il donne des vapeurs très-sensibles à la température du feu de forge, et se vaporise promptement quand on le porte à la haute température qu'on obtient entre les deux charbons qui terminent les deux conducteurs d'une forte pile.

On peut faire cristalliser l'argent par voie de fusion, en opérant comme nous l'avons déjà dit plusieurs fois (§ 991) pour obtenir les métaux cristallisés par fusion. Il cristallise alors en cubes. L'argent natif, que l'on rencontre souvent sous forme de beaux cristaux, affecte la forme de cubes, modifiés par les faces de l'octaèdre, ou par

d'autres formes simples du système régulier. Les petits cristaux que l'on obtient en précipitant l'argent sous l'influence d'actions galvaniques faibles sont également des cubes.

L'argent n'absorbe pas l'oxygène à la température ordinaire ; il ne se combine pas non plus, d'une manière stable, avec l'oxygène à une température élevée. Mais, si on maintient pendant longtemps de l'argent très-pur, fondu au contact de l'air, il absorbe une proportion considérable d'oxygène, qu'il abandonne, pendant le refroidissement, avant sa solidification. Le gaz, en se dégageant, projette souvent une portion du métal hors du creuset. On démontre cette absorption de l'oxygène par l'expérience suivante : on fond dans un creuset de terre 3 ou 4 kilogrammes d'argent très-pur ; lorsque le métal fondu se trouve à une forte chaleur blanche, on découvre le creuset, et l'on projette, par petites pincées, une certaine quantité de salpêtre qui se décompose et maintient une atmosphère d'oxygène dans le creuset. Après l'addition de la dernière portion de salpêtre, on laisse le creuset couvert pendant ½ heure, en maintenant la haute température ; puis on le saisit avec une tenaille, et on le plonge dans la cuve à eau, en amenant au-dessus une cloche pleine d'eau ; le gaz oxygène absorbé se dégage aussitôt, et se rassemble dans la cloche. Au moment où l'on plonge le creuset incandescent dans l'eau, il se fait quelquefois une forte détonation ; il est donc indispensable de faire cette expérience avec prudence.

On a reconnu que l'argent pouvait absorber jusqu'à 22 fois son volume d'oxygène. La présence d'une très-petite quantité de métaux étrangers suffit pour lui enlever cette propriété.

L'argent ne s'oxyde pas, à la chaleur rouge, au contact des alcalis caustiques et des azotates alcalins. C'est à cause de cette propriété que l'on se sert de creusets d'argent lorsqu'on a besoin, dans les analyses chimiques, d'attaquer les matières par la potasse caustique ou par le salpêtre, qui attaqueraient, au contraire, fortement les creusets de platine. Mais l'argent s'altère au contact des silicates alcalins fondus ; il se forme de l'oxyde d'argent, qui se dissout dans le silicate et le colore en jaune.

L'argent ne décompose que très-faiblement l'acide chlorhydrique en dissolution ; il n'y a de réaction qu'avec le métal très-divisé et à la température de l'ébullition. L'acide sulfurique étendu n'attaque pas l'argent ; mais celui-ci décompose facilement à chaud l'acide sulfurique concentré ; du gaz sulfureux se dégage et il se forme du sulfate d'argent. L'acide azotique attaque l'argent, même à la température ordinaire ; il se dégage du deuxotyde d'azote et l'argent se transforme en azotate. L'acide sulfhydrique est décomposé par l'ar-



gent, à la température ordinaire; une lame brillante d'argent noircit promptement dans une dissolution d'acide sulfhydrique ; elle se recouvre d'une pellicule noire de sulfure d'argent. L'argent est attaqué à froid par le chlore, le brôme et l'iode.

COMBINAISONS DE L'ARGENT AVEC L'OXYGÈNE.

§ 1116. On connaît aujourd'hui trois combinaisons de l'argent avec l'oxygène :

Le suboxyde, Ag^2O,
Le protoxyde, AgO,
Et le bioxyde, AgO^2,

Le protoxyde est le seul oxyde d'argent qui présente de l'intérêt.

Lorsqu'on chauffe à 100°, dans un courant de gaz hydrogène, certains sels formés par le protoxyde d'argent, avec des acides organiques, par exemple le citrate d'argent, le protoxyde d'argent perd la moitié de son oxygène, et il se forme un sel de sous-oxyde d'argent. Ce sel se dissout dans l'eau et produit une dissolution brune. La potasse caustique précipite de cette dissolution une poudre noire qui est le *suboxyde* Ag^2O. Ces sels de suboxyde d'argent paraissent se former dans plusieurs autres circonstances, lorsqu'on soumet les sels de protoxyde d'argent à des actions désoxydantes.

On obtient le *protoxyde d'argent*, AgO, en versant de la potasse en excès dans une dissolution d'azotate d'argent ; il se forme un précipité brun clair qui est de l'hydrate de protoxyde. Cet hydrate perd facilement son eau dans le vide sec ou à une chaleur modérée, et se transforme en une poudre olive de protoxyde anhydre. Le protoxyde d'argent perd facilement son oxygène par la chaleur ; il se décompose, même à froid, sous l'influence des rayons solaires. Le protoxyde hydraté se dissout en petite quantité dans l'eau ; celle ci manifeste ensuite une réaction alcaline sur les teintures colorées ; il ne se combine pas avec les alcalis caustiques. Le protoxyde d'argent est une base puissante qui se combine avec les acides même les plus faibles, et neutralise complétement les acides les plus énergiques : ainsi, l'azotate d'argent est parfaitement neutre aux réactifs colorés.

Lorsqu'on plonge les deux conducteurs en platine d'une pile dans une dissolution étendue d'azotate d'argent, contenue dans un tube courbé en W, le conducteur positif se recouvre de cristaux prismatiques noirs, brillants, qui sont du *bioxyde d'argent*, AgO^2. Le bioxyde d'argent est plus stable que le protoxyde, car il résiste à la température de 100°; il ne se décompose que vers 150° et se transforme

immédiatement en argent métallique. Il dégage de l'oxygène, au contact des acides, en donnant des sels de protoxyde d'argent. Avec l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore. Il décompose l'ammoniaque avec effervescence : l'oxygène abandonné par le bioxyde pour se changer en protoxyde, brûle l'hydrogène de l'ammoniaque, et l'azote se dégage.

Ammoniure d'oxyde d'argent.

§ 1117. Si l'on fait digérer de l'oxyde d'argent avec une dissolution concentrée d'ammoniaque caustique, il se forme une poudre noire, éminemment explosive. On obtient la même combinaison en versant de la potasse caustique dans un sel d'argent dissous par un excès d'ammoniaque caustique. Ce composé, auquel on donne le nom d'*argent fulminant*, détone très-facilement et ne doit être manié qu'avec la plus grande prudence. Lorsqu'il est sec, il fait explosion si on le frictionne seulement avec une barbe de plume. Il détone sous l'eau lorsqu'on chauffe celle-ci jusqu'à 100°. Les chimistes ne sont pas d'accord sur la composition de l'argent fulminant; quelques-uns le regardent comme formé par la combinaison directe de l'ammoniaque avec l'oxyde d'argent, et lui donnent la formule $AgO.AzH^3$; d'autres le considèrent comme un amidure d'argent $AgAzH^2$, produit par la réaction $AgO + AzH^3 = AgAzH^2 + HO$; enfin, un grand nombre le regardent comme un simple azoture d'argent, et supposent que la réaction qui lui a donné naissance est exprimée par l'équation $3AgO + AzH^3 = Ag^3Az + 3HO$.

Sels formés par le protoxyde d'argent.

§ 1118. Ainsi que nous l'avons déjà dit (§ 1116), le protoxyde d'argent est une base puissante qui se combine avec les acides, même les plus faibles, et neutralise parfaitement les acides les plus énergiques sous le rapport de leur action sur les réactifs colorés. Le protoxyde d'argent se comporte, dans quelques circonstances, comme une base plus forte que les alcalis, car il décompose quelques sels alcalins en leur enlevant une portion de leur acide ; cette décomposition cependant n'a lieu que quand il peut se former un sel double. Les sels d'argent sont incolores lorsque l'acide n'est pas lui-même coloré. On obtient les sels d'argent solubles en dissolvant le carbonate d'argent dans les acides. Les sels insolubles se préparent par double décomposition, au moyen de l'azotate d'argent qu'on obtient en dissolvant l'argent dans l'acide azotique.

Les sels d'argent solubles ont une saveur métallique désagréable ; ils sont très-vénéneux. Tous les sels d'argent noircissent à la lumière solaire ; ils se décomposent, et de l'argent métallique se sépare. Les sels solubles d'argent présentent les réactions caractéristiques suivantes :

La potasse et la soude donnent des précipités bruns de protoxyde hydraté qui ne se dissolvent pas dans un excès de réactif. L'ammoniaque produit dans les dissolutions neutres le même précipité, mais celui-ci se dissout complétement dans un excès du réactif. Si la dissolution renferme un grand excès d'acide, l'ammoniaque ne la troublo plus, parce qu'il se forme un sel double d'argent et d'ammoniaque, indécomposable par un excès d'ammoniaque. Les carbonates de potasse et de soude donnent un précipité blanc sale de carbonate d'argent, qui ne se dissout pas dans un excès de réactif. Le carbonate d'ammoniaque produit le même précipité ; celui-ci se dissout dans un excès de carbonate d'ammoniaque et dans l'ammoniaque caustique. L'oxyde et le carbonate d'argent, précipités, se décomposent facilement par la chaleur, et donnent une masse spongieuse d'argent métallique, qui s'agrége par la percussion et présente tous les caractères physiques de l'argent malléable.

L'acide sulfhydrique produit un précipité noir de sulfure d'argent ; les sulfhydrates alcalins donnent le même précipité noir, il ne se dissout pas dans un excès de sulfhydrate.

Le cyanoferrure de potassium donno un précipité blanc ; le cyanoferride, ou prussiate rouge, produit un précipité rouge brun.

L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles forment dans les dissolutions d'argent un précipité blanc, qui se réunit facilement par l'agitation en un dépôt caillebotté, surtout si la liqueur renferme un excès d'acide azotique. Ce précipité est insoluble dans un excès d'acide azotique ; il se dissout, au contraire, facilement dans l'ammoniaque ; si l'on sature l'ammoniaque par un acide, le chlorure d'argent se précipite de nouveau. Ce précipité noircit promptement à la lumière en prenant d'abord une teinte violacée. Il se distingue par là du précipité de sous-chlorure de mercure Hg^2Cl, qui se forme quand on verse un chlorure soluble dans une dissolution d'un sel d'oxydule de mercure, et qui reste blanc pendant fort longtemps. Une lame de zinc ou de fer, mise en contact avec le chlorure humide, le décompose et isole l'argent métallique.

Les iodures solubles forment dans les dissolutions d'argent un précipité blanc jaunâtre d'iodure d'argent, qui se dissout difficilement dans un grand excès d'acide ou dans l'ammoniaque.

L'argent est précipité de ses dissolutions, à l'état métallique, par

un grand nombre de métaux, notamment par le fer, le zinc, le cuivre. Le mercure opère la même décomposition ; mais l'argent précipité se combine à mesure avec le mercure, jusqu'à ce que celui-ci se soit transformé en un amalgame solide. A partir de ce moment, l'argent qui continue à se déposer forme de longues aiguilles brillantes d'amalgame d'argent, qui remplissent quelquefois toute la dissolution. On donne à cette cristallisation le nom d'*arbre de Diane.* Pour la préparer, on place ordinairement, dans une dissolution d'azotate d'argent, du mercure déjà combiné avec $\frac{1}{6}$ de son poids d'argent.

Azotate d'argent.

§ 1119. L'argent se dissout facilement dans l'acide azotique ; si l'on évapore la liqueur, l'azotate d'argent cristallise, anhydre, sous forme de larges lames incolores. On prépare ordinairement l'azotate d'argent, dans les laboratoires, avec l'argent de monnaie qui contient $\frac{1}{10}$ de son poids de cuivre. On dissout cette monnaie dans l'acide azotique, et l'on obtient une dissolution bleue qui renferme, à la fois, de l'azotate d'argent et de l'azotate de cuivre. On évapore cette dissolution à siccité, et l'on chauffe le résidu jusqu'à fusion dans une capsule de porcelaine. La fusion de l'azotate d'argent a lieu au-dessous du rouge sombre ; à cette température, l'azotate de cuivre se décompose et se change en protoxyde de cuivre, CuO, qui colore la masse en noir ; on maintient la température jusqu'à ce que l'azotate de cuivre soit entièrement décomposé. On reconnaît que ce moment est arrivé, en enlevant une petite quantité de a matière à l'extrémité d'une baguette de verre, la dissolvant dans un peu d'eau, et versant dans la dissolution filtrée un excès d'ammoniaque ; si la liqueur ne se colore pas en bleu, on est sûr que tout l'azotate de cuivre a été décomposé. On dissout alors la matière dans l'eau, et l'on sépare l'oxyde de cuivre par filtration.

On peut aussi précipiter au moyen de l'oxyde d'argent l'oxyde de cuivre qui existe dans la liqueur. Après avoir évaporé à sec la dissolution des azotates pour chasser l'excès d'acide, on reprend par l'eau. On sépare $\frac{1}{5}$ environ de la liqueur, et on la précipite complétement à froid par de la potasse caustique en excès ; les oxydes d'argent et de cuivre se déposent ; on les lave à l'eau froide, puis on les fait bouillir avec les autres $\frac{4}{5}$ de la liqueur. L'oxyde d'argent précipite complétement l'oxyde de cuivre, et l'azotate d'argent reste seul dans la liqueur ; le dépôt se compose de beaucoup d'oxyde de cuivre et de très-peu d'oxyde d'argent.

On prépare souvent aussi l'azotate d'argent au moyen du chlorure

d'argent que l'on obtient toujours en grande quantité dans les laboratoires où l'on exécute des analyses minérales. On peut décomposer ce chlorure d'argent par la chaux, dans un creuset chauffé à une chaleur blanche, ainsi que nous l'avons dit (§ 1115), et obtenir ainsi de l'argent métallique pur, que l'on dissout dans l'acide azotique. Mais, ordinairement, on se contente de plonger une tige de fer au milieu du chlorure d'argent, que l'on a mouillé avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Le chlorure d'argent se décompose de proche en proche, et, au bout de quelque temps, il ne reste que de l'argent métallique. On lave l'argent avec de l'eau acidulée, puis on le dissout dans l'acide azotique.

L'azotate d'argent se dissout dans son poids d'eau froide et dans la moitié seulement de son poids d'eau bouillante. Il se dissout dans 4 parties d'alcool bouillant. Nous avons dit que l'azotate d'argent fondait sans altération à une température inférieure au rouge sombre ; il se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline. Il se décompose, si on le chauffe davantage. Au commencement de la décomposition, il ne se dégage que de l'oxygène, et le sel se transforme en *azotite* $AgO.AzO^3$; mais ensuite, il se dégage à la fois de l'oxygène et de l'azote, et il ne reste finalement que de l'argent métallique.

L'azotate d'argent fondu est employé en chirurgie pour cautériser les chairs ; on lui donne le nom de *pierre infernale*. On emploie ordinairement la pierre infernale sous forme de petites baguettes fixées à l'extrémité d'un porte-crayon. Pour obtenir ces baguettes on coule l'azotate d'argent fondu dans une lingotière en fer semblable à celle de la figure 323 (page 119, tome II). Ces baguettes sont ordinairement noires à leur surface ; cela tient à ce que la pellicule extérieure d'azotate d'argent a été décomposée par les parois du moule.

On emploie également l'azotate d'argent, comme médicament interne, dans certains cas d'épilepsie ; mais c'est un médicament dangereux et qui ne doit être administré qu'avec la plus grande prudence. Les personnes qui ont été soumises à ce traitement doivent éviter de s'exposer à l'action de la lumière du jour jusqu'à ce que le sel d'argent, qui s'est distribué dans tout l'organisme, ait pu être évacué. Sans cette précaution, toutes les parties du corps exposées à la lumière bleuissent, par suite de la décomposition du sel d'argent que la lumière opère dans le tissu souscutané.

L'azotate d'argent se décompose faiblement sous l'influence de la lumière solaire, mais la décomposition est rapide en présence des matières organiques. Une goutte d'azotate d'argent produit sur la

peau une tache brune persistante, qui devient complétement noire au bout de quelque temps, et ne peut plus être enlevée que par une dissolution de cyanure de potassium. On utilise cette propriété de l'azotate d'argent pour marquer le linge d'une manière indélébile. A cet effet, on encolle, avec un peu d'empois rendu alcalin par du carbonate de soude, la partie du linge où l'on veut apposer la marque; puis on écrit avec une dissolution d'azotate d'argent épaissie par un peu de gomme; bientôt, surtout sous l'influence de la lumière, les caractères apparaissent.

Lorsqu'on expose à un courant de gaz hydrogène un linge imbibé d'azotate d'argent, il reste couvert d'argent métallique présentant un certain brillant. On a cherché à utiliser cette propriété pour appliquer des dessins en argent sur les tissus, mais cette application n'a pas eu de succès.

L'azotate d'argent absorbe le gaz ammoniac sec, et forme une combinaison qui a pour formule $AgO.AzO^5+3AzH^3$. La chaleur en chasse complétement l'ammoniaque. Si l'on dissout l'azotate d'argent dans un excès d'ammoniaque et que l'on évapore la liqueur, il se dépose des cristaux qui ont pour formule $AgO.AzO^5+2AzH^3$.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'azotate d'argent avec de l'argent métallique très-divisé, obtenu par précipitation chimique, on reconnaît qu'une portion notable d'argent entre en dissolution. Il est probable qu'il se forme des composés analogues à ceux que donne l'azotate de plomb quand on fait bouillir sa dissolution avec du plomb métallique (§ 967).

Sulfate d'oxyde d'argent.

§ 1120. On obtient le sulfate d'argent en chauffant de l'argent métallique avec de l'acide sulfurique concentré; de l'acide sulfureux se dégage et il se forme une poudre cristalline blanche de sulfate d'argent. On l'obtient également en versant de l'acide sulfurique ou du sulfate de soude dans une dissolution bouillante d'azotate d'argent; le sulfate d'argent se précipite sous forme de petits cristaux prismatiques. Pendant le refroidissement de la liqueur, il se dépose de nouveaux cristaux qui prennent assez de développement pour qu'on puisse reconnaître leur forme: celle-ci est la même que celle du sulfate de soude anhydre. Le sulfate d'argent est très-peu soluble dans l'eau, car l'eau chaude en dissout à peine $\frac{1}{100}$. Il se dissout, au contraire, en grande quantité dans l'ammoniaque; la liqueur, évaporée, abandonne des cristaux de sulfate d'argent ammoniacal dont la formule est $AgO.SO^3+2AzH^3$.

Hyposulfite d'argent.

§ 1121. Le protoxyde d'argent a une telle affinité pour l'acide hyposulfureux qu'il enlève cet acide à la potasse et à la soude. Si l'on fait digérer de l'oxyde d'argent avec une dissolution d'hyposulfite de soude, une proportion notable de l'oxyde d'argent se dissout, et la liqueur, évaporée, abandonne des cristaux d'hyposulfite double de soude et d'argent. Les chlorure, brômure et iodure d'argent se dissolvent aussi très-facilement dans une dissolution d'hyposulfite de soude; la liqueur donne par évaporation les mêmes cristaux d'hyposulfite double. On utilise dans la photographie cette solubilité des chlorure, brômure et iodure d'argent, pour fixer les images; c'est-à-dire, pour enlever les composés d'argent dans les parties où ils n'ont pas été altérés par la lumière. Les dissolutions des hyposulfites doubles, soumises à l'ébullition, abandonnent du sulfure d'argent, et il se forme du sulfate de soude. On obtient l'hyposulfite d'argent isolé, sous la forme d'une poudre blanche, en versant une dissolution d'hyposulfite de soude dans une dissolution d'azotate d'argent. Le précipité noircit promptement à la lumière, et il se forme du sulfure d'argent.

Carbonate d'argent.

§ 1122. On obtient le carbonate d'argent, sous forme d'un précipité blanc, en versant du carbonate de soude dans une dissolution d'azotate d'argent. Ce précipité brunit promptement sous l'influence de la lumière solaire; il se décompose facilement par la chaleur.

Acétate d'argent.

§ 1123. On prépare l'acétate d'argent en dissolvant le carbonate dans l'acide acétique. On l'obtient également en versant de l'acétate de soude dans une dissolution concentrée et chaude d'azotate d'argent; l'acétate d'argent cristallise alors en petits prismes, pendant le refroidissement de la liqueur.

COMBINAISON DE L'ARGENT AVEC LE SOUFRE.

§ 1124. L'argent et le soufre se combinent directement lorsqu'on chauffe un mélange de ces deux corps. L'excès de soufre distille, et, si l'on chauffe jusqu'au rouge, le sulfure d'argent fond et se solidifie en une masse cristalline. Ce sulfure d'argent correspond au protoxyde; il a, par conséquent, pour formule AgS. On le trouve cristallisé dans la nature sous forme d'octaèdres réguliers, ordinairement modifiés par des facettes secondaires. Le sulfure naturel est

d'un gris noir; il est doué d'un éclat métalloïde. Sa densité est 7, 2. Le sulfure d'argent jouit d'une certaine malléabilité. il peut recevoir des empreintes sous le balancier; il présente si peu de dureté, qu'on peut le rayer avec l'ongle. Le sulfure d'argent se transforme par le grillage en acide sulfureux et en argent métallique. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant l'attaque; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme du chlorure. L'acide sulfurique concentré l'attaque facilement à chaud, et le transforme en sulfate. L'acide azotique le change également en sulfate. Sous l'influence de la chaleur, le sel marin, le protochlorure de cuivre et quelques autres chlorures métalliques changent le sulfure d'argent en chlorure.

Le même sulfure d'argent se produit, par voie humide, quand on précipite un sel d'argent par l hydrogène sulfuré, ou par un sulfhydrate alcalin. L'argent décompose l'acide sulfhydrique, même à froid, surtout en présence de l'eau, et sa surface se couvre d'une pellicule noire de sulfure. C'est à cause de cette propriété que l'argent noircit si facilement dans les localités où il y a des émanations sulfurées, et que la vaisselle d'argent devient noire lorsqu'on y chauffe des aliments qui peuvent dégager de l'hydrogène sulfuré, des œufs ou du poisson, par exemple; cela arrive surtout lorsque ces aliments ne sont pas très-frais.

Le sulfure d'argent se combine avec un grand nombre de sulfures métalliques, principalement avec les sulfures électronégatifs, tels que les sulfures d'arsenic et d'antimoine. On trouve dans la nature plusieurs de ces sulfures doubles cristallisés.

Le sulfure d'argent naturel est isomorphe avec le sous-sulfure de cuivre naturel, Cu^2S; ces deux sulfures paraissent pouvoir se remplacer en toutes proportions, par exemple dans les fahlerz. Nous avons dit que cet isomorphisme n'existait qu'entre des corps présentant les mêmes formules chimiques, et nous nous sommes fréquemment appuyés sur cette loi pour établir les équivalents des corps simples. Mais le sulfure d'argent présenterait une exception à la loi si nous écrivions sa formule AgS, c'est-à-dire si nous adoptions pour l'équivalent de l'argent le nombre 1350. Cette considération a déterminé plusieurs chimistes à donner au sulfure d'argent la formule Ag^2S, celle Ag^2O à notre protoxyde d'argent, et à prendre le nombre 675 pour l'équivalent de l'argent. Cette manière de voir est confirmée par plusieurs autres circonstances sur lesquelles il convient que nous nous arrêtions un moment. Les physiciens ont démontré par un grand nombre d'expériences qu'il existait une relation très-simple entre les chaleurs spécifiques des corps simples

et leurs équivalents chimiques. Cette loi consiste en ce que *les chaleurs spécifiques des corps simples sont entre elles à très-peu près en raison inverse de leurs équivalents.* Or, l'argent ne satisfait à cette loi que si l'on admet pour son équivalent le nombre 675. De plus, on a reconnu, pour les chaleurs spécifiques des corps composés, une loi analogue à celle que nous venons d'indiquer pour les corps simples. Cette loi consiste à dire que *les chaleurs spécifiques des corps composés, de même formule, sont entre elles à très peu près en raison inverse des nombres qui représentent les équivalents chimiques de ces corps composés.* Or, les sulfures d'argent et de cuivre Cu^2 satisfont à cette loi, si l'on admet la formule Ag^2S pour le sulfure d'argent.

Mais, si l'on écrit la formule du sulfure d'argent Ag^2S, et, par suite, celle de notre protoxyde d'argent Ag^2O, il faudra écrire la formule de la soude Na^2O et non pas NaO, comme nous l'avons fait jusqu'ici; car nous avons vu (§ 1120) que le sulfate d'argent était isomorphe avec le sulfate de soude anhydre. Les sels de potasse et de lithine étant isomorphes avec les sels correspondants de soude, lorsqu'ils renferment les mêmes quantités d'eau de cristallisation, il faudra formuler la potasse K^2O et la lithine Li^2O. Ces nouvelles formules sont justifiées par les lois des chaleurs spécifiques et par plusieurs considérations importantes. On a trouvé, en effet, que le potassium ne satisfait à la loi des chaleurs spécifiques des corps simples que si l'on adopte pour son équivalent un nombre moitié de celui que nous avons admis avec presque tous les chimistes; on a trouvé en outre que les chaleurs spécifiques des chlorures de potassium, de sodium, d'argent, de mercure Hg^2Cl, de cuivre Cu^2Cl, sont entre elles en raison inverse des équivalents de ces corps. Or, nous sommes parfaitement certains de la formule Cu^2Cl du sous-chlorure de cuivre, à cause de l'isomorphisme incontestable des sels de protoxyde de cuivre CuO avec les sels correspondants de protoxyde de fer, de manganèse, de zinc, de nickel. Les chlorures de potassium, de sodium, d'argent, doivent donc avoir des formules semblables à celle du chlorure de cuivre Cu^2Cl, et leurs formules doivent s'écrire K^2Cl, Na^2Cl, Ag^2Cl. D'un autre côté, la potasse, la soude, la lithine n'ont présenté jusqu'ici aucun cas d'isomorphisme avec les oxydes que nous formulons RO; elles ne remplacent jamais la baryte, la chaux, la magnésie, les protoxydes de fer, de manganèse, de zinc, etc., etc. Or cette circonstance est toute naturelle si nous donnons aux oxydes alcalins la formule R^2O; mais elle ne s'explique pas si l'on conserve à ces oxydes la formule RO.

Il nous paraît incontestable, d'après cela, que les équivalents des

métaux alcalins doivent être réduits à leur moitié ; nous n'avons cependant pas voulu faire ce changement, dans cet ouvrage, avant qu'il soit adopté par le plus grand nombre des chimistes.

COMBINAISON DE L'ARGENT AVEC LE CHLORE.

§ 1125. On ne connaît qu'une seule combinaison de l'argent avec le chlore ; elle correspond au protoxyde. On obtient le chlorure d'argent, AgCl, en versant de l'acide chlorhydrique ou du sel marin dans une dissolution d'azotate d'argent. Il se forme un précipité blanc, qui se rassemble facilement, par l'agitation, en grumeaux caséeux, surtout si la liqueur renferme un excès d'acide azotique. Le chlorure d'argent est à peu près complétement insoluble dans l'eau et dans les dissolutions faibles d'acide azotique ; il se dissout, au contraire, sensiblement dans les dissolutions d'acide chlorhydrique ou des chlorures alcalins. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant dissout une quantité notable de chlorure d'argent ; la liqueur saturée abandonne, par le refroidissement, des petits cristaux octaédriques de ce chlorure. L'ammoniaque dissout facilement, et en grande quantité, le chlorure d'argent ; la liqueur abandonnée à l'air, perd successivement son ammoniaque et laisse déposer des cristaux octaédriques de chlorure d'argent, qui prennent souvent un assez grand développement. En saturant la liqueur ammoniacale avec de l'acide azotique, le chlorure d'argent se dépose de nouveau. Les dissolutions des hyposulfites alcalins dissolvent une grande quantité de ce chlorure (§ 1121).

Le chlorure d'argent fond à une température d'environ 260°, en un liquide jaune qui, en se solidifiant, donne une matière translucide ressemblant à de la corne, et se laissant couper au couteau. A la chaleur rouge, le chlorure d'argent donne des vapeurs sensibles ; il n'est cependant pas assez volatil pour qu'on puisse le distiller. Le chlorure d'argent noircit promptement sous l'influence des rayons solaires. Si le chlorure est en suspension dans l'eau, il se dégage de l'oxygène, et la liqueur renferme, au bout de quelque temps, de l'acide chlorhydrique. Si le chlorure est sec, il se dégage du chlore. Dans les deux cas, en traitant par l'ammoniaque la matière altérée, on dissout du chlorure d'argent incolore, et il reste de l'argent métallique sous forme de poussière noire.

Le chlorure d'argent absorbe, à froid, une grande quantité de gaz ammoniac sec, il se forme une combinaison qui a pour formule $AgCl + 3AzH^3$. Cette combinaison abandonne facilement son ammoniaque par la chaleur. Nous avons vu (§ 123) que l'on pouvait se servir de ce corps pour préparer l'ammoniaque liquide.

Le chlorure d'argent se rencontre quelquefois cristallisé dans la nature; il forme des cristaux cubiques ou octaédriques, d'un gris de perle lorsqu'ils sont enfermés dans l'intérieur de la roche, et d'un violet plus ou moins foncé quand ils se trouvent à la surface.

COMBINAISON DE L'ARGENT AVEC LE BRÔME.

§ 1126. On obtient un brômure d'argent, AgBr, semblable au chlorure, en versant un brômure alcalin dans une dissolution d'azotate d'argent; il se forme un précipité blanc, légèrement jaunâtre, qui est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique, mais qui se dissout facilement dans l'ammoniaque et dans les hyposulfites alcalins. Le chlore décompose facilement le brômure d'argent, et le transforme en chlorure. Le brômure d'argent a été rencontré dans certains minerais d'argent du Mexique.

COMBINAISON DE L'ARGENT AVEC L'IODE.

§ 1127. En versant de l'iodure de potassium dans une dissolution d'azotate d'argent, on obtient un précipité blanc jaunâtre d'iodure d'argent, AgIo. Ce précipité est insoluble dans l'eau. L'acide azotique le dissout en petite quantité; l'ammoniaque n'en dissout qu'une quantité assez faible, ce qui permet de le distinguer facilement des chlorure et brômure d'argent. Le chlore le décompose et met l'iode en liberté. L'acide chlorhydrique le change en chlorure. Il fond au-dessous de la chaleur rouge. L'iodure d'argent s'altère moins rapidement par la lumière que le chlorure; il noircit cependant en peu de temps, en prenant d'abord une teinte brune. L'iodure d'argent se dissout en assez forte proportion dans une dissolution d'iodure de potassium; la liqueur abandonne, par l'évaporation, des cristaux d'un iodure double AgIo+KIo. L'iodure d'argent cristallisé a été rencontré dans plusieurs minerais d'argent. Ses cristaux appartiennent au système régulier.

COMBINAISON DE L'ARGENT AVEC LE FLUOR.

§ 1128. On obtient le fluorure d'argent en dissolvant de l'oxyde ou du carbonate d'argent dans l'acide fluorhydrique. Ce composé est très-soluble dans l'eau: il se décompose en partie, par l'évaporation.

COMBINAISON DE L'ARGENT AVEC LE CYANOGÈNE.

§ 1129. Si l'on verse une dissolution d'acide cyanhydrique dans une dissolution d'azotate d'argent, on obtient un précipité blanc de cyanure d'argent AgCy ou AgC^2Az. Ce composé est insoluble dans

l'eau et dans l'acide azotique étendu. L'acide chlorhydrique le décompose et le transforme en chlorure. L'ammoniaque le dissout facilement; il se dissout de même dans les cyanures alcalins, et forme avec eux des cyanures doubles cristallisables.

COMBINAISONS DE L'ARGENT AVEC LE CARBONE.

§ 1130. On obtient des combinaisons définies de l'argent avec le carbone, en décomposant, par la chaleur, certains sels formés par l'oxyde d'argent avec des acides organiques. On a signalé jusqu'ici deux de ces carbures; ils ont pour formules AgC et AgC^2. Quand on les chauffe à l'air, ils prennent feu comme de l'amadou et aissent de l'argent métallique.

Dosage de l'argent; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 1131. On dose l'argent soit à l'état métallique, soit à l'état de chlorure. Quand l'argent est dosé à l'état métallique, il provient ordinairement de la *coupellation*, opération que nous décrirons bientôt. Lorsque l'argent est en dissolution, on le précipite ordinairement par un léger excès d'acide chlorhydrique. Pour que le précipité se rassemble facilement, il est bon d'opérer sur la liqueur bouillante, à laquelle on a ajouté un excès d'acide azotique. On peut décanter la liqueur claire surnageante; en opérant avec précaution, on n'enlève pas la moindre parcelle du précipité. Pour achever de laver le chlorure d'argent, on le verse dans une petite capsule mince en porcelaine, que l'on remplit avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide azotique. On chauffe la liqueur jusqu'à l'ébullition, au moyen d'une lampe à alcool, et l'on met le précipité en suspension dans le liquide a l'aide d'une baguette de verre. En abandonnant la liqueur au repos, le chlorure se rassemble au fond de la capsule. On enlève alors complétement le liquide clair avec une pipette, et on le verse dans un verre à pied. On fait dans la capsule un second lavage du chlorure avec de l'eau chaude légèrement acidulée, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que le lavage soit complet. Enfin, l'on s'assure qu'il ne s'est déposé au fond du verre à pied aucune parcelle de chlorure enlevée par le lavage. La dessiccation du chlorure d'argent s'opère dans la capsule. A cet effet, on place celle-ci sur une seconde capsule que l'on chauffe à la lampe à alcool, et l'on obtient ainsi un bain d'air chaud qui dessèche complétement le chlorure, sans que l'on ait de projection à craindre. Pour



terminer, on prend sur la balance la tare de la capsule refroidie; on enlève le chlorure et on le remplace par des poids qui rétablissent l'équilibre. Quelquefois on chauffe le chlorure d'argent desséché, jusqu'à fusion dans la capsule; mais la matiere se détache alors difficilement; il faut, pour y parvenir, verser dans la capsule un peu d'acide chlorhydrique concentré, que l'on chauffe à l'ébullition, le chlorure se détache alors, ordinairement, en une seule masse. S'il restait encore adhérent, il suffirait d'ajouter de l'eau et de placer sur le chlorure un fragment de zinc. Ramenée par le zinc à l'état d'argent métallique, la matière se détache immédiatement.

On peut aussi recueillir le chlorure d'argent dans un tube de verre que l'on a étiré en pointe très-fine, à son extrémité; les grumeaux de chlorure bouchent bientôt suffisamment la pointe pour qu'aucune parcelle du précipité ne puisse passer, sans empêcher cependant la filtration du liquide clair. On achève dans ce tube le lavage du chlorure d'argent, et on le dessèche ensuite dans une étuve. Dans tous les cas, il est nécessaire de faire le lavage du chlorure d'argent dans un endroit peu éclairé, ou mieux, à la lumière d'une lampe, afin qu'il ne puisse pas être altéré par les rayons du jour.

§ 1132. La solubilité de l'argent dans l'acide azotique, et l'insolubilité complète du chlorure d'argent, rendent très-facile la séparation de ce métal de tous les métaux que nous avons étudiés jusqu'ici. C'est seulement lorsque l'argent existe dans une dissolution avec un sel d'oxydule de mercure, que l'on ne peut pas employer immédiatement l'acide chlorhydrique pour précipiter l'argent, parce qu'il se dépose un mélange de chlorure d'argent et de chlorure de mercure Hg^2Cl. Mais il suffit de traiter ce précipité par l'acide azotique bouillant, en y ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour que le mercure se dissolve à l'état de protochlorure HgCl. On peut aussi précipiter les deux métaux par l'hydrogène sulfuré, et griller le mélange des sulfures au contact de l'air; le mercure se volatilise complétement, et l'argent reste à l'état métallique.

MÉTALLURGIE DE L'ARGENT.

§ 1133. Les minéraux les plus communs de l'argent sont :

1° Le sulfure d'argent pur, ou mêlé avec des proportions plus ou moins considérables de sulfure de cuivre Cu^2S, qui ne changent pas sa forme cristalline.

2° Le sulfure d'argent, combiné avec les sulfures d'arsenic et d'antimoine, et qui forme un grand nombre de minéraux auxquels les minéralogistes donnent différents noms; tels sont : l'argent anti-



monio-sulfuré qui a pour formule $3AgS+Sb^2S^3$, et l'argent arsénio-sulfuré $3AgS+Sb^2S^3$. Ces deux minéraux cristallisent dans la même forme, ce qui démontre clairement l'isomorphisme des sulfures d'arsenic As^2S^3, et d'antimoine Sb^2S^3. Cet isomorphisme est encore mieux établi par certains minéraux qui renferment à la fois du sulfure d'arsenic et du sulfure d'antimoine en proportions variables, $6AgS+(Sb^2,As^2)S^3$. On trouve également des arsénio-sulfures et antimonio-sulfures d'argent dans lesquels une portion de l'argent est remplacée par du cuivre, $9(Cu^2,Ag)S+(Sb^2,As^2)S^3$.

3° L'arséniure d'argent Ag^2As, et l'antimoniure d'argent Ag^2Sb.

4° Les chlorure, brômure et iodure d'argent, qui existent quelquefois en quantité assez considérable pour servir de minerais.

5° Beaucoup de galènes et de minerais cuivreux renferment de l'argent intimement disséminé; ce sont les minerais d'argent les plus communs sur le continent.

6° L'argent natif, très-fréquemment disséminé dans les affleurements des filons de minerais de plomb et de cuivre argentifères. Il est probable que cet argent provient des réactions chimiques auxquelles le minerai a été soumis dans le sein de la terre, réactions qui ont enlevé les autres métaux à l'état de combinaisons solubles et ont laissé l'argent à l'état métallique. On trouve aussi quelquefois des fragments d'argent natif considérables; le gisement le plus célèbre d'argent natif est celui de Kongsberg en Norvége; on y a trouvé des masses d'argent qui pesaient jusqu'à 280 kilogrammes.

§ 1134. Les minerais de plomb argentifères sont d'abord traités pour plomb. Ce métal retient tout l'argent, que l'on sépare ensuite par une coupellation (§ 987). Les minerais de cuivre argentifères sont également traités pour cuivre; le cuivre noir qui en résulte est fondu avec du plomb, et fournit un alliage dont on sépare le plomb argentifère par la liquation (§ 1067). Le plomb argentifère est passé à la coupellation. D'autres fois, on extrait l'argent des dernières mattes cuivreuses en soumettant celles-ci à une amalgamation que nous décrirons bientôt.

Mais les minerais d'argent qui sont trop pauvres en plomb ou en cuivre pour qu'on puisse en extraire ces derniers métaux avec avantage, sont soumis immédiatement à l'amalgamation, après avoir subi une préparation préliminaire. On distingue deux espèces d'amalgamation: l'amalgamation de Freiberg, en Saxe, généralement appliquée dans les usines de l'Europe; et l'amalgamation américaine, exclusivement employée pour l'extraction de l'argent dans les mines du nouveau monde. Le procédé américain diffère essentiellement

du procédé européen en ce qu'il n'exige pas de combustible ; il est le seul applicable dans les contrées où le combustible est fort rare, comme au Mexique et dans l'Amérique du Sud.

Amalgamation de Freiberg.

§ 1135. Les minerais argentifères de la Saxe se composent de sulfure d'argent combiné ou mélangé avec des sulfures d'arsenic, d'antimoine, de fer, de zinc, etc., etc. Il est important qu'ils ne renferment pas plus de 5 pour 100 de plomb et, au plus, 1 pour 100 de cuivre ; ces deux métaux gênent beaucoup dans l'amalgamation : ils s'amalgament avec le mercure aussi facilement que l'argent, et rendent l'amalgame très-pâteux. On assortit les diverses espèces de minerais de façon que le lit de fusion renferme de 2 à 3 millièmes d'argent. Il est essentiel aussi que le lit de fusion contienne une quantité convenable de pyrites, parce qu'elles donnent, dans le grillage préliminaire, une certaine portion d'oxyde et de sulfate de fer indispensable pour les réactions chimiques de l'amalgamation. Si donc les minerais n'en renferment pas assez, on en ajoute. Souvent même, on ajoute immédiatement une certaine quantité de sulfate de fer. Enfin, on ajoute, à 100 parties de minerai, 10 à 12 parties de sel marin.

Le mélange est grillé dans un fourneau à réverbère, chauffé d'abord très-faiblement. La matière se dessèche, on l'étend sur la sole, et, au bout de quelque temps, on élève la température jusqu'au rouge pour l'y maintenir pendant 4 heures environ; il se dégage beaucoup d'acide sulfureux et les métaux s'oxydent. On élève encore la température, de l'acide sulfureux se dégage de nouveau, accompagné de vapeurs de sesquichlorure de fer et d'acide chlorhydrique provenant de l'action de la vapeur d'eau et de l'oxygène sur le chlorure de fer. Après $\frac{3}{4}$ d'heure de ce grillage, on retire le minerai grillé, et on le jette sur une claie qui retient les fragments agglomérés. Ces fragments sont broyés, mélangés avec 2 pour 100 de sel marin, puis soumis à un nouveau grillage. Quant au minerai pulvérulent qui a traversé la claie, il est passé sur un tamis plus fin, puis réduit en farine impalpable entre des meules de granite disposées comme les meules d'un moulin ordinaire à blé. Cette farine est passée au blutoir, puis envoyée aux tonnes d'amalgamation.

Pendant le grillage, les sulfures de fer et de cuivre dégagent de l'acide sulfureux ; il se forme des oxydes et des sulfates. Le sulfure d'argent, chauffé avec des sulfates de fer ou de cuivre, se change en sulfate ; le cuivre et le fer se transforment en oxydes, et il se

dégage de l'acide sulfureux. Les sulfates de cuivre et de fer fondent avec le sel marin avant la chaleur rouge ; et, si le mélange renferme du sulfure d'argent, il se dégage de l'acide sulfureux par la réaction du soufre du sulfure sur l'acide sulfurique des sulfates ; il se forme du sulfate de soude, du chlorure d'argent, des chlorures de cuivre et de fer. Si la réaction a lieu au contact de l'air, le fer passe en partie à l'état de sesquichlorure de fer, et en partie à l'état de sesquioxyde. Les sulfures d'arsenic et d'antimoine s'oxydent également. Toutes ces réactions se passent dans le grillage au fourneau à réverbère, de sorte que l'on peut admettre que le minerai grillé se compose, outre les gangues quartzeuses, de sulfate de soude, chlorure de sodium, chlorures de manganèse et de plomb, sesquichlorure de fer Fe^2Cl^3, sous-chlorure de cuivre Cu^2Cl, chlorure d'argent et divers oxydes métalliques.

Les tonnes d'amalgamation (fig. 586) sont en bois, elles sont consolidées par des cercles et des traverses en fer. Les fonds sont garnis de disques en fonte, portant des tourillons placés exactement dans l'axe de la tonne. Sur l'un des fonds est montée une roue dentée *rr″*, qui engrène avec une roue dentée *rr′* (fig. 587 et 588), montée sur un arbre AB mis en mouvement par une roue hydraulique. Chaque tonne porte une ouverture *a*, fermée par une bonde maintenue par un étrier en fer. La bonde est elle-même percée d'un trou fermé par un bouchon en bois ou en fer. L'un des paliers sur lesquels tournent les tourillons est fixe, le second est rendu mobile par la vis *v*, de sorte que l'on peut embrayer ou débrayer la roue *rr″* de chaque tonne sans arrêter le mouvement des autres tonnes C, C placées de chaque côté de l'arbre de couche AB, et engrenant deux à deux dans une même roue dentée *rr′*. Au-dessus de chaque tonne, est une caisse E dans laquelle on charge le minerai bluté. Un tuyau de cuir *f*, dont on engage l'extrémité dans l'ouverture *a* de chaque tonne, permet d'y introduire facilement le minerai. Des bassins D, établis également au-dessus de chaque tonne, reçoivent la quantité d'eau convenable pour une charge. Au-dessous des tonnes se trouvent des récipients *mnm′*, destinés à recevoir les matières, à la fin de l'opération.

Fig. 586.



On commence par faire couler dans chaque tonne 150 litres d'eau; puis on y introduit la charge de minerai placée dans la caisse E; cette charge s'élève à 500 kil. On ajoute 50 kil. de plaques de tôle découpée; on bouche l'ouverture de la tonne avec la bonde, et, après que toutes les tonnes ont été chargées de la même manière, on fait tourner doucement pendant 2 heures. Au bout de ce temps, on débraye successivement chaque tonne, et l'on examine la consistance de la matière boueuse qu'elle renferme. Si la pâte est trop ferme, on y met un peu d'eau; si elle est trop liquide, on ajoute du minerai grillé. On verse alors dans chaque tonne 250 kil. de mercure, et l'on remet l'appareil en mouvement. Les tonnes doivent tourner pendant 20 heures avec une vitesse de 20 tours par minute. La température s'y élève d'une manière très-sensible, par suite des réactions chimiques qui ont lieu dans le mélange. Au bout de 20 heures, on arrête les tonnes, on les remplit entièrement d'eau, et on les fait tourner encore pendant 2 heures avec une vitesse de 8 tours seulement par minute. L'amalgame se sépare alors des matières boueuses qui ont acquis une plus grande fluidité. On débraye successivement chaque tonne, et on amène la bonde sur l'arête inférieure. On débouche le petit bouchon de la bonde, le mercure

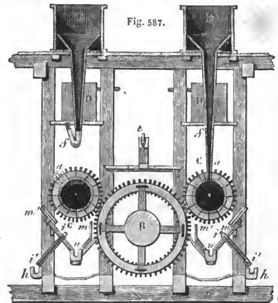


Fig. 587.

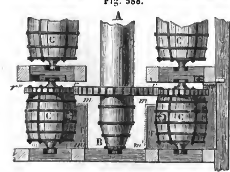


Fig. 588.

amalgamé s'écoule et tombe dans le récipient *mnm'*; dès que les boues paraissent, l'ouvrier replace le petit bouchon. Le mercure s'écoule par le petit ajutage *ii'* dans une rigole *h*, qui le conduit dans un réservoir particulier. Quand tout le mercure s'est écoulé, on débouche la bonde de la tonne, on ramène l'ouverture *a* en bas, et les boues s'écoulent dans la caisse *mnm'*, d'où elles se rendent dans de grands réservoirs placés à un étage inférieur. Les plaques de tôle sont retenues par une grille.

Nous avons dit, qu'avant d'ajouter le mercure, on faisait tourner pendant 2 heures les tonnes chargées; cette pratique a pour but de décomposer pendant cette période de l'opération le sesquichlorure de fer par le fer métallique, et de le ramener à l'état de protochlorure. Si l'on introduisait immédiatement le mercure, ce métal réagirait sur le sesquichlorure de fer, qu'il ramènerait à l'état de protochlorure, et il se formerait une certaine quantité de sous-chlorure de mercure, Hg^2Cl, qui ne se décomposerait plus et occasionnerait un déchet considérable de mercure. On évite ce déchet en ramenant d'abord le sesquichlorure de fer à l'état de protochlorure. Le chlorure d'argent se dissout dans la dissolution de sel marin; il est décomposé par le fer métallique, et l'argent devenu libre se combine au mercure. Les chlorures de cuivre et de plomb se décomposent de même au contact du fer, et les métaux s'amalgament au mercure. Dans chaque opération, il se dissout environ 1 kil. de fer; il faut donc, après un certain nombre d'opérations, ajouter une nouvelle quantité de tôle.

Les boues qui sortent des tonnes sont placées dans des cuves, où on les agite à l'aide de palettes montées sur un axe vertical, après les avoir délayées dans une plus grande quantité d'eau. Ces cuves portent, à différents niveaux, des ouvertures par lesquelles on fait écouler successivement les eaux boueuses. Une certaine quantité d'amalgame se sépare dans les cuves et tombe au fond; on la réunit à celui qui est sorti directement des tonnes d'amalgamation.

Fig. 589.

Le mercure est versé dans des trousses filtrantes en coutil. Il en découle du mercure liquide ne renfermant qu'une très-petite quantité de métaux étrangers, et il reste dans les trousses un amalgame pâteux, composé à peu près de 5 parties de mercure et de 1 partie d'argent mêlé à des métaux étrangers. Cet amalgame pâteux est

chauffé dans des vases distillatoires de manière à volatiliser le mercure. On emploie pour cela divers appareils, nous nous contenterons de décrire le plus simple. Un tuyau en fonte *ab* (fig. 589), bouché à l'une de ses extrémités *a*, reçoit environ 150 kil. d'amalgame. On adapte à l'orifice de ce tuyau un ajutage coudé *cde*, dont la tubulure *e* s'engage dans un tube en tôle *fg*, qui plonge d'une petite quantité dans de l'eau renfermée dans le récipient V. On chauffe successivement le tube *ab* jusqu'au rouge; le mercure distille et se condense dans le récipient V. L'argent, mêlé à des proportions plus ou moins considérables de cuivre et de plomb, reste dans le tube *ab*. On purifie cet argent par un affinage que nous décrirons bientôt.

Amalgamation des mattes cuivreuses dans les usines de Mansfeld.

§ 1136. L'amalgamation est appliquée aux dernières mattes cuivreuses du traitement que nous avons décrit (§ 1066). La matte est bocardée et tamisée, puis elle est moulue en farine impalpable entre des meules de granite. On humecte cette farine d'une petite quantité d'eau et on la grille dans un fourneau à réverbère. Ces fourneaux, dont la figure 590 représente une coupe verticale, sont ordinairement à 2 étages; ils sont surmontés de chambres de condensation, qui retiennent les vapeurs et les poussières entraînées. La matte est d'abord grillée dans l'espace supérieur B, pendant que l'on achève, dans l'espace inférieur A, le grillage d'une charge. Une charge se compose de 200 kil. environ de matte, que l'on étale en couche mince sur la sole; la température est peu élevée parce qu'il est indispensable d'empêcher le ramollissement de la matière, ce qui entraverait le grillage. L'ouvrier remue fréquemment la matière avec un râteau en fer, pour renouveler les surfaces exposées à l'action oxydante de l'air. Ce grillage dure environ 3 heures. On sort ensuite la matière à l'aide d'un râble en fer, et on la fait tomber dans une caisse. Après ce premier grillage, la matière est mélangée avec 9 ou 10 pour 100 de son poids de sel marin et 10 pour 100 de calcaire pulvérisé très-fin; on ajoute de l'eau, et l'on malaxe la pâte de manière à la rendre bien homogène, puis on la

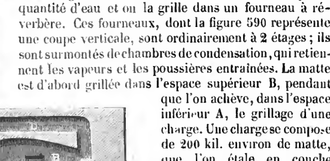


Fig. 590.

sèche dans des étuves. La masse agglomérée est réduite en farine entre les meules et soumise à un second grillage dans le four inférieur A, où règne une plus haute température.

L'addition du calcaire a pour but de décomposer une partie des sulfates de cuivre et de fer qui, s'ils étaient en trop grande quantité pour l'amalgamation, occasionneraient une perte de mercure. Lorsque l'ouvrier suppose que la matière est convenablement préparée, il la soumet à quelques épreuves. A cet effet, il prend une petite quantité de la poudre grillée, la malaxe avec de l'eau et du mercure, puis, en la délayant dans une plus grande quantié d'eau, il en sépare un amalgame mercuriel dont il étudie la nature d'après ses propriétés physiques. Suivant l'aspect de cet amalgame, il ajoute soit un peu de sel, soit un peu de chaux, soit même une certaine quantité de matte grillée.

Le second grillage ne dure que 1 ½ ou 2 heures.

La matière ainsi préparée est versée dans les tonnes d'amalgamation; leur construction est la même qu'à Freiberg. On introduit dans chaque tonne 500 kilogr. de matière grillée, 150 litres d'eau chaude et 40 kilogr. de morceaux de tôle. Après avoir fait tourner les tonnes pendant quelque temps, on ajoute 150 kilogr. de mercure, puis on remet les tonnes en mouvement pendant 14 heures avec une vitesse de 15 tours par minute. Après quoi on ajoute dans chaque tonne 100 litres d'eau, et l'on fait tourner encore pendant quelque temps avec une faible vitesse, afin de faciliter la séparation de l'amalgame. On vide ensuite les tonnes de la même manière qu'à Freiberg.

Les dépôts de matières cuivreuses qui restent après la séparation complète de l'amalgame, sont mélangés et pétris avec 15 pour 100 d'argile; on en forme des pains lenticulaires, que l'on fond, après dessiccation, dans un demi haut fourneau, avec addition de quartz. Il en résulte du cuivre noir que l'on soumet au raffinage (§ 1068).

L'amalgame d'argent est traité de la même manière qu'à Freiberg.

Amalgamation américaine.

§ 1137. Les principales mines de l'Amérique sont celles du Mexique et du Chili. Les minerais consistent en argent métallique, en sulfure d'argent isolé ou combiné aux sulfures d'arsenic et d'antimoine, en chlorure d'argent, etc. Le plus souvent, ces minéraux sont disséminés en particules tellement fines qu'on ne les aperçoit pas au milieu de la gangue.

Les minerais sont d'abord bocardés, puis réduits en poudre fine sous des meules, et mis en tas de 500 à 600 quintaux, sur des aires



dallées en pierre. Ces tas portent le nom de *tourtes*. On humecte la matière avec de l'eau, l'on y ajoute de 2 à 5 pour 100 de sel marin, puis on la fait piétiner par des chevaux ou des mulets, afin de la rendre parfaitement homogène. Après quelques jours, on ajoute de $\frac{1}{2}$ à 1 pour 100 de *magistral*. Ce magistral consiste en une pyrite cuivreuse grillée, renfermant 8 à 10 pour 100 de sulfate de cuivre, qui paraît former son principe actif. On fait piétiner de nouveau la matière pour incorporer le magistral, et l'on y verse une première portion de mercure. Lorsque celle ci a été bien disséminée dans la masse, on prend une petite portion de la matière, et on la lave dans une sébile de bois pour séparer le mercure amalgamé. A l'aspect de ce mercure, on juge de la marche de l'opération, et l'on voit s'il convient d'ajouter de la chaux ou du magistral. Si la surface de l'amalgame est grisâtre et que le métal se réunisse facilement, l'amalgamation marche bien. Si le mercure est très-divisé, s'il présente une couleur foncée et des taches brunes à sa surface, c'est qu'il y a trop de magistral, et l'on dit que *la tourte a trop chaud*. Si l'opération continuait dans ces conditions, il se perdrait beaucoup de mercure; on se hâte donc d'ajouter de la chaux, qui décompose une portion du sulfate de cuivre et du chlorure de cuivre produit par la réaction. Si au contraire le mercure conserve sa fluidité, les réactions chimiques ne marchent pas, et *la tourte a trop froid;* il faut la réchauffer en ajoutant du magistral.

Après 15 jours environ, la première portion de mercure s'est combinée avec une quantité d'argent assez grande pour être transformée en amalgame pâteux; on ajoute alors une seconde portion de mercure, et, après que celle-ci a été entièrement incorporée à la masse, on fait la troisième et dernière addition de mercure. On répète d'ailleurs fréquemment l'essai que nous venons de décrire, afin de régler convenablement la marche de l'opération. L'opération entière dure de 2 à 3 mois, suivant la nature du minerai et la température. Lorsqu'on juge qu'elle est terminée, on délaye les matières dans l'eau pour en séparer l'amalgame; celui-ci est filtré à travers des toiles, et l'amalgame solide qui reste est soumis à la distillation. On perd en général dans l'amalgamation américaine 1,3 partie de mercure pour 1 partie d'argent obtenu.

La théorie de cette opération est la suivante : le sel marin et le sulfate de cuivre du magistral se décomposent mutuellement; il se forme du protochlorure de cuivre, CuCl, et du sulfate de soude. L'argent métallique décompose le protochlorure de cuivre, le ramène à l'état de sous-chlorure de cuivre, Cu^2Cl, et se change en chlorure d'argent. Le sous-chlorure de cuivre se dissout dans la dissolution

de sel marin, et réagit sur le sulfure d'argent; il se forme du sulfure de cuivre et du chlorure d'argent. Le mercure agit à son tour sur le chlorure d'argent, qui se dissout dans la dissolution de sel marin; il se forme du sous-chlorure de mercure, Hg^2Cl, et l'argent métallique se combine avec le reste du mercure. Il est essentiel dans cette opération, comme dans l'amalgamation de Freiberg, qu'il ne reste pas de protochlorure de cuivre libre, parce que ce chlorure augmenterait la perte de mercure, en abandonnant la moitié de son chlore à ce métal pour le transformer en sous-chlorure Hg^2Cl. L'addition de la chaux a pour but de décomposer le chlorure de cuivre lorsqu'il se trouve en excès, et de paralyser le mauvais effet produit par un excès de magistral. Le sous-chlorure de cuivre, Cu^2Cl, n'exerce d'ailleurs pas d'effet nuisible.

Affinage de l'argent provenant de la coupellation ou de l'amalgamation.

§ 1138. L'argent impur est soumis à une fonte, sous l'influence d'un courant d'air qui oxyde les métaux étrangers. Le fourneau dans lequel s'exécute cette fusion consiste en une cavité hémisphérique de fonte, que l'on garnit intérieurement d'une couche épaisse de marne ou de cendres de bois : cette couche constitue une espèce de coupelle poreuse, qui peut absorber les oxydes liquides produits par l'oxydation des métaux étrangers alliés à l'argent On remplit la cavité de charbon de bois, et l'on place par-dessus l'argent à purifier. La combustion est activée par un soufflet qui fournit en même temps l'air nécessaire à l'oxydation. Lorsque l'argent s'est rendu à l'état liquide dans la coupelle, on fait souffler le vent sur le bain jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de taches à sa surface. Le métal est alors affiné; il renferme au plus $\frac{1}{100}$ de métaux étrangers

ALLIAGES D'ARGENT.

§ 1139. L'argent est rarement employé à l'état de pureté; il est trop mou, et les objets fabriqués, s'usant promptement à leur surface, perdaient la finesse de leurs contours. On allie ordinairement l'argent à une certaine quantité de cuivre qui augmente beaucoup sa dureté. Il faut que la proportion de cuivre soit considérable pour que l'alliage prenne une teinte jaune prononcée; quand il n'en renferme pas plus de $\frac{1}{8}$, il reste sensiblement blanc. Cependant cette blancheur est moins franche que celle de l'argent pur, et l'on cherche ordinairement à la reproduire sur les objets de luxe par une opé-

ration qu'on appelle le *blanchiment*. Cette opération a pour but d'enlever à l'alliage le cuivre qui se trouve immédiatement à la surface de l'objet. A cet effet, on chauffe l'objet au rouge sombre ; le cuivre de la couche superficielle s'oxyde, et, en plongeant immédiatement l'objet dans l'eau acidulée par de l'acide azotique ou de l'acide sulfurique, l'oxyde de cuivre formé se dissout. Après ce blanchiment la surface de l'objet est nécessairement matte, parce que les parcelles d'argent y sont pour ainsi dire séparées les unes des autres ; mais on la rend facilement brillante par le brunissage.

Les alliages d'argent employés pour les monnaies, les objets d'orfévrerie et de bijouterie sont soumis à un titre légal, réglé par la loi, et garanti par un poinçonnage pour l'orfévrerie et la bijouterie.

La monnaie d'argent de France est au titre $\frac{900}{1000}$, c'est-à-dire qu'elle doit renfermer 900 d'argent et 100 de cuivre. Mais, comme il serait difficile d'obtenir toujours rigoureusement ce titre par la fusion directe des deux métaux, la loi accorde une *tolérance* de $\frac{3}{1000}$ au-dessous du titre légal, et de $\frac{3}{1000}$ au-dessus. Ainsi, un alliage de 897 argent et de 103 cuivre est encore accepté, tandis qu'on refuse un alliage de 896 argent et 104 cuivre. Les alliages qui renferment plus de 903 d'argent ne sont pas non plus admis ; il y a avantage à les refondre avec une petite quantité de cuivre, pour les ramener aux limites de la tolérance.

Les médailles d'argent doivent être au titre $\frac{950}{1000}$; la tolérance est de $\frac{3}{1000}$ comme pour les monnaies.

Le titre pour la vaisselle et l'argenterie ordinaire est de $\frac{950}{1000}$, mais la tolérance est plus forte que pour les monnaies : elle est de $\frac{15}{1000}$ au-dessous du titre légal. On ne fixe pas de limite supérieure, parce que le fabricant est intéressé à ne pas dépasser le titre légal.

Le titre pour la petite bijouterie d'argent et pour les objets d'ornement est de $\frac{800}{1000}$ avec une tolérance de $\frac{5}{1000}$.

La soudure des pièces d'argenterie se fait avec un alliage de 667 argent, 233 cuivre et 100 zinc.

§ 1140. On fabrique beaucoup de vases avec des feuilles de cuivre recouvertes sur toute leur surface d'une lamelle d'argent fortement soudé. C'est ce qu'on appelle le *plaqué d'argent*. Le titre ordinaire du plaqué est au $\frac{1}{20}$, c'est-à-dire que la feuille doit se composer de $\frac{19}{20}$ cuivre et $\frac{1}{20}$ argent ; on fabrique cependant des plaqués à un titre moins élevé. Les feuilles de plaqué se fabriquent de la manière suivante : on prend une plaque de cuivre et une lame d'argent de la même surface et pesant le $\frac{1}{20}$ de la plaque de cuivre ; on décape avec soin la plaque de cuivre, en la grattant avec un instrument tranchant, puis on la plonge dans une forte dissolution d'azotate

d'argent, où elle se recouvre d'un léger dépôt d'argent métallique. Cela fait, on applique la lame d'argent sur la plaque de cuivre; on chauffe le tout au rouge brun dans un four, puis on passe au laminoir jusqu'à ce que le plaqué soit amené à l'épaisseur convenable. Les deux métaux s'attachent alors l'un sur l'autre, et adhèrent assez fortement pour qu'on ne puisse plus les séparer mécaniquement.

Les objets de plaqué sont aujourd'hui en grande partie remplacés par des objets moulés en cuivre ou en alliages cuivreux, recouverts ensuite d'une couche d'argent, par des procédés que nous décrirons bientôt.

Essais des alliages d'argent.

§ 1141. Il est important que les titres des alliages d'argent puissent être déterminés rapidement et exactement, afin que la fabrication des monnaies et de l'argenterie reste sous le contrôle efficace du gouvernement. Les essais se font par deux procédés : le premier, et le plus ancien, est la *coupellation;* le second est le procédé d'analyse ***par voie humide***. Ce dernier procédé, beaucoup plus précis, a remplacé la coupellation dans tous les bureaux d'essai de l'État.

Essai par coupellation.

§ 1142. L'analyse des alliages d'argent et de cuivre par coupellation est fondée sur la propriété de l'argent de ne pas s'oxyder quand on le maintient fondu au contact de l'air, et de ne donner que des vapeurs presque insensibles. Le cuivre s'oxyde au contraire dans cette circonstance et se change en oxydule Cu^2O; mais pour que ce métal se sépare de l'alliage, on a reconnu qu'il était nécessaire d'introduire dans celui-ci une certaine quantité de plomb qui, en s'oxydant, produit de la litharge liquide à cette température, et dans laquelle l'oxydule de cuivre se dissout. Le grillage a lieu dans une *coupelle* (fig. 591), c'est-à-dire dans une capsule poreuse et à parois épaisses. Ces coupelles sont fabriquées avec des cendres d'os, humectées d'un peu d'eau : on comprime la pâte dans des moules qui lui donnent la forme dont la figure 592 montre une section verticale. L'oxyde de plomb fondu et tenant les autres oxydes en dissolution s'imbibe dans la coupelle, et il ne reste, à la fin, sur la coupelle, que le globule d'argent affiné.

Fig. 591.

Fig. 592.

Une coupelle d'os peut absorber environ son poids de litharge.

La quantité de plomb qu'il faut ajouter à un alliage d'argent et de

cuivre pour le passer commodément à la coupellation, doit être d'autant plus grande que le contenu en cuivre est plus considérable. Il faut en effet que les litharges, après avoir dissous l'oxydule de cuivre qui s'est formé simultanément, conservent assez de fluidité pour s'infiltrer facilement dans la coupelle. Si l'infiltration n'a pas lieu, la litharge recouvre le métal et l'oxydation s'arrête; on dit alors que l'essai est *noyé*.

L'essai par coupellation se fait ordinairement sur 1 gramme d'alliage. L'expérience a montré qu'il fallait ajouter à ce gramme d'alliage, selon son titre, les quantités de plomb suivantes :

Titre de l'alliage.	Plomb nécessaire à l'affinage de 1 gramme d'argent.
Argent à 1000	0gr,5
» 950	3
» 900	7
» 800	10
» 700	12
» 600	14
» 500	16 à 17
» 400	16 à 17
» 300	16 à 17
» 200	16 à 17
» 100	16 à 17
Cuivre pur	16 à 17

En général, on connaît approximativement le titre de l'alliage dont on a besoin de déterminer le titre exact. On saura donc immédiatement, à l'inspection de la table, quelle est la proportion de plomb qu'il convient de lui ajouter. Supposons, par exemple, qu'il s'agisse de déterminer rigoureusement le titre d'une monnaie; on sait que ce titre doit être à peu près de $\frac{900}{1000}$; on pèsera donc très-exactement 1 gramme d'alliage et à peu près 7 grammes de plomb. Une portion de ce plomb est ordinairement en feuille mince; on s'en sert pour envelopper l'alliage pesé.

Le fourneau de coupellation est représenté par la figure 593; la figure 594 en montre une section verticale. La partie la plus importante du fourneau est la *moufle* A. C'est un berceau demi-cylindrique en terre (fig. 595) bouché à l'une de ses extrémités, et disposé dans le fourneau, de manière qu'on puisse l'envelopper complétement de combustible; son ouverture correspond exactement à l'ouverture D du fourneau. Les parois latérales de la moufle sor-

percées de fentes longitudinales, par lesquelles s'établit un tirage de l'air extérieur qui s'introduit par la porte de la moufle et s'é-

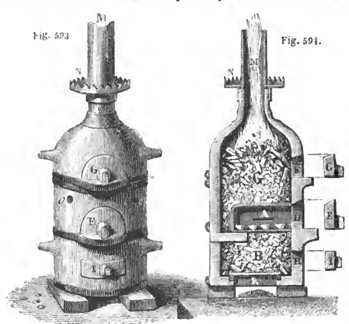


Fig. 593 Fig. 594.

chappe à travers ces fentes dans le courant d'air du fourneau. La moufle est donc constamment traversée par un courant d'air très-oxydant. On surmonte ordinairement le réverbère du fourneau d'un tuyau en tôle M, qui active le tirage.

On remplit complétement le fourneau de charbon de bois par l'ouverture F, et l'on introduit les coupelles dans la moufle, où on les dispose symétriquement quand on a un grand nombre d'essais à faire. Si les coupelles sont fraîches, on les place préalablement sur la plate-forme N pour les dessécher. Quand les coupelles sont dans la moufle, on ferme l'ouverture D avec la porte E, afin d'élever la moufle à une très-haute température, et, quand ce but est atteint, on ouvre l'ouverture D, et l'on place dans chaque coupelle, à l'aide d'une pince, une portion du plomb qui doit être ajouté à chaque essai. Aussitôt que le plomb est fondu, on introduit la *prise d'essai* enveloppée dans le reste du plomb. Les métaux fondent promptement, et l'alliage d'argent se dissout complétement dans le plomb: au bout de quelques minutes l'alliage forme dans chaque coupelle un

Fig. 595.

globule liquide, arrondi. Bientôt, il se dégage des vapeurs blanches dues à du plomb métallique qui s'oxyde dans l'air; la surface du globule métallique se couvre d'une pellicule et de gouttelettes d'oxyde fondu qui se meuvent rapidement à sa surface. Ces oxydes s'absorbent à mesure dans la coupelle. Lorsque le cuivre et le plomb se sont complétement transformés en oxydes imbibés dans la coupelle, et que l'argent est affiné, le mouvement que l'on observait à la surface s'arrête; il se produit en petit le phénomène de l'*éclair*, dû aux causes que nous avons décrites dans la coupellation en grand du plomb d'œuvre (§ 987). Il faut alors rapprocher lentement la coupelle de l'ouverture de la moufle, afin que le globule d'argent ne se refroidisse pas trop brusquement. Nous avons vu en effet (§ 1115) que l'argent pur absorbe une certaine quantité d'oxygène à l'air, et que le gaz absorbé se dégage subitement lorsque le métal se refroidit rapidement, et au moment de sa solidification. Or, ce dégagement brusque de gaz détermine ordinairement la projection d'une petite quantité de métal; on dit alors que l'argent *roche*. Il est facile de reconnaître, à l'aspect du bouton refroidi, si ce phénomène s'est présenté, car, si l'argent a roché, on remarque toujours à sa surface une végétation, un petit champignon, à l'endroit où la projection a eu lieu. Il faut rejeter tous les essais qui présentent ce caractère, parce qu'ils accusent nécessairement une quantité d'argent trop faible.

Pour que l'essai soit admis, il faut que le bouton soit peu adhérent à la coupelle, que sa surface inférieure soit unie bien que matte, que sa surface supérieure soit brillante et ne présente pas de rugosités. Lorsque la surface supérieure est terne et ridée, cela annonce ou que l'essai a roché, ou que l'affinage est incomplet, parce que la température était trop élevée, ou que le plomb ne se trouvait pas en quantité suffisante.

§ 1143. La température du fourneau exerce une grande influence sur la coupellation; aussi l'essai présente-t-il toujours un peu d'incertitude. L'essayeur est, en effet, placé entre deux écueils : s'il élève la température trop haut, l'affinage de l'argent est complet, mais il y a une perte notable d'argent par volatilisation, et une petite quantité d'argent est entraînée dans la coupelle par les litharges, qui sont alors très-fluides; s'il ne chauffe pas assez, la perte d'argent est moindre, mais l'affinage est incomplet et le bouton retient un peu de plomb. Ces deux causes d'erreur existent simultanément dans tous les essais et se neutralisent plus ou moins complétement. Suivant que l'une ou l'autre domine, on obtient un titre trop élevé ou un titre trop faible.

L'essayeur doit s'étudier à chauffer toujours son fourneau de la

même manière ; il peut alors construire une table de correction, d'après laquelle il connaît, pour chaque alliage, la rectification qu'il doit apporter à l'essai afin d'obtenir le titre exact. Cette table se construit en passant à la coupellation des alliages à proportions connues, obtenus en fondant, avec la quantité convenable de plomb, des proportions déterminées d'argent et de cuivre. Cette table ne doit servir que pour l'essayeur qui l'a construite, encore faut-il qu'il opère toujours avec le même fourneau. Pour plus de certitude, l'essayeur fait de temps en temps une coupellation sur un *témoin*, c'est-à-dire sur un alliage dont la composition lui est connue *à priori*, et il s'assure si l'essai donne bien un déchet égal à celui que lui prescrit sa table de correction. S'il en est autrement, il modifie les résultats de tous les essais faits simultanément, dans le sens que lui indique l'essai fait sur le témoin. Nous donnons ici la table de correction adoptée à l'hôtel des Monnaies de Paris pour les boutons d'essais, suivant les titres des alliages :

Titres réels.	Titres trouvés par la coupellation.	Déchets ou quantités qu'il faut ajouter au titre trouvé pour avoir le titre exact.
1000	998,97	1,03
950	947,50	2,50
900	896,00	4,00
850	845,85	4,15
800	795,70	4,30
750	745,48	4,52
700	695,25	4,75
650	645,29	4,71
600	595,32	4,68
550	545,32	4,68
500	495,32	4,68
400	396,05	3,95
300	297,40	2,60
200	197,47	2,53
100	99,12	0,88

Lorsque la coupellation est exécutée avec les soins convenables, on peut obtenir une précision de 2 à 3 millièmes.

Il est essentiel que le plomb employé pour la coupellation soit aussi exempt que possible d'argent ; on lui donne dans le commerce le nom de *plomb d'essai*. Dans tous les cas, l'essayeur doit s'assurer de la pureté de son plomb par un essai préliminaire. Il lui suffit d'en passer 50 grammes à la coupellation, et de peser le petit globule d'argent qui reste à la fin de l'opération pour connaître le contenu en

argent de son plomb d'essai, et apporter à tous ses titres la correction qui en résulte.

Essais par voie humide.

§ 1144. Les essais des matières d'argent par voie humide se font en précipitant l'argent à l'état de chlorure insoluble, par une dissolution titrée de sel marin. Comme le chlorure d'argent se rassemble facilement par l'agitation, dans une liqueur acidifiée par de l'acide azotique, il est facile de saisir exactement le moment où l'argent est complétement précipité. La dissolution de sel marin que l'on emploie est telle, que 1 décimètre cube de cette liqueur précipite exactement 1 gramme d'argent pur. Pour déterminer le titre d'un alliage, on dissout 1 gramme d'alliage dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique, et l'on verse dans la liqueur, avec précaution, la dissolution de sel marin contenue dans une burette graduée, jusqu'à ce que l'addition d'une nouvelle goutte ne produise plus de précipité. Après chaque addition de dissolution salée, lorsqu'on approche du moment de la précipitation complète, on a soin de secouer vivement le flacon qui contient la dissolution d'argent, pour que le précipité se rassemble et que la liqueur s'éclaircisse. Le nombre de centimètres cubes qui ont été versés pour précipiter complétement l'argent, donne le titre de l'alliage.

Ce procédé peut être simplifié et amené à une très-grande précision quand on l'applique à la détermination exacte du titre d'un alliage dont on connaît déjà une valeur approchée, par exemple, d'une monnaie ou d'une pièce d'orfévrerie. On emploie alors deux dissolutions de sel marin : l'une qu'on appelle *dissolution normale* et qui est telle, que 1 décilitre précipite exactement 1 gramme d'argent pur; et l'autre, qui est 10 fois plus étendue, et dont il faut 1 litre pour précipiter 1 gramme d'argent. On nomme celle-ci *liqueur décime*. Enfin, on emploie quelquefois une troisième dissolution titrée, la *liqueur décime d'argent*, qui renferme 1 gramme d'argent dans 1 litre.

Supposons qu'il s'agisse de déterminer le titre d'un alliage de monnaie, on sait que cet alliage, pour être accepté, doit renfermer au moins $\frac{897}{1000}$ d'argent, et l'on suppose qu'il n'en renferme que $\frac{896}{1000}$; à ce dernier titre 1gr,116 d'alliage renfermerait 1 gramme d'argent. On pèse très-exactement 1gr,116 de l'alliage, on le place dans un flacon susceptible d'être bouché à l'émeri, on dissout la matière dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique pur, et on verse dans le flacon 1 décilitre de la dissolution normale de sel marin. Il est clair que, si l'alliage est réellement au titre de $\frac{896}{1000}$, l'argent doit

être complétement précipité, et la liqueur ne doit pas renfermer un excès de sel marin. Si le titre est plus fort, il reste encore de l'argent dans la liqueur; s'il est plus faible, l'argent a été complétement précipité, mais il y a dans la liqueur, un excès de sel marin. Pour s'en assurer, on bouche le flacon et on l'agite vivement, afin d'éclaircir la liqueur, et lorsque celle-ci est devenue bien claire, on y verse 1 centimètre cube de dissolution salée décime, qui peut précipiter 1 millième d'argent. S'il reste de l'argent dans la liqueur, il se forme un nuage blanc très-sensible, on agite de nouveau le flacon pour éclaircir la liqueur, puis on y verse un second centimètre cube de dissolution décime. S'il se produit un précipité, on éclaircit de nouveau la liqueur par l'agitation, on verse un troisième centimètre cube de dissolution décime, et, ainsi de suite, jusqu'à ce que la liqueur ne se trouble plus. Supposons que 5 centimètres cubes de dissolution décime, ajoutés successivement, aient produit des précipités, mais que le sixième centimètre cube n'ait pas altéré la transparence de la liqueur, on en conclura qu'après la précipitation de 1 gramme d'argent fin par le décimètre cube de dissolution normale de sel marin, la liqueur renfermait encore au moins 4 millièmes d'argent. Le cinquième centimètre cube de dissolution décime ayant produit un trouble, tandis que le sixieme n'en a pas donné, il est clair que la liqueur ne renfermait pas plus de 5 millièmes d'argent, et en adoptant $4\frac{1}{2}$ millièmes, on est sûr d'avoir le contenu exact en argent, à $\frac{1}{2}$ millième près. Le titre réel de l'alliage est donc de $896 + 4\frac{1}{2}$, c'est-à-dire $900\frac{1}{2}$ millièmes.

Si le premier centimètre cube de dissolution salée décime ne donne pas un nouveau précipité dans la dissolution d'argent qui a déjà reçu le décimètre cube de dissolution salée normale, il est clair que l'alliage n'est pas à un titre supérieur à $\frac{986}{1000}$, et, par cela seul, il doit être rejeté.

Si l'on veut avoir exactement le titre de l'alliage, il faut avoir recours à la liqueur décime d'argent. On commence par verser 1 centimètre cube de liqueur décime d'argent, qui précipite le centimètre cube de liqueur salée décime que l'on avait ajouté et qu'il faut neutraliser; on éclaircit la liqueur par l'agitation, puis on ajoute 1 centimètre cube de liqueur décime d'argent; s'il produit un trouble, on agite de nouveau le flacon et l'on verse un second centimètre cube de liqueur décime d'argent. On continue ainsi jusqu'à ce que l'addition d'un nouveau centimètre cube de dissolution décime d'argent ne trouble plus la liqueur. Supposons que les trois premiers centimètres cubes aient donné des précipités, et que la liqueur soit restée

claire à l'addition du quatrième ; il est très-probable que le troisième centimètre cube n'a pas été décomposé en entier, et nous admettrons qu'il n'a servi qu'à moitié, et que les $2 \frac{1}{2}$ centimètres cubes de dissolution décime d'argent ont suffi pour décomposer le sel marin resté libre après l'addition du décimètre cube de dissolution normale salée. C'est donc $2 \frac{1}{2}$ millièmes qu'il faut retrancher du titre $\frac{896}{1000}$, et le titre exact sera $\frac{893.5}{1000}$.

Dans les hôtels des monnaies, on a tous les jours à faire un grand nombre de ces essais, il est donc important d'avoir des appareils bien installés, qui permettent de faire les essais rapidement et avec une parfaite régularité. Nous allons décrire succinctement la disposition adoptée à l'hôtel des Monnaies de Paris.

Fig. 596.

La dissolution normale de sel marin est contenue dans un vase de cuivre V (fig. 596), étamé à l'intérieur, et complétement fermé pour empêcher l'évaporation qui altérerait le titre de la liqueur ; un tube de Mariotte *uv* y permet seul l'entrée de l'air. Ce vase fixé dans le haut du laboratoire, porte un tube courbé *cde*, muni d'un robinet *r*. La pipette A, qui jauge exactement 1 décilitre de liqueur normale, est adaptée au tube *cd* par l'intermédiaire d'un tube de verre *bc* qui contient un thermomètre. La pièce métallique qui réunit le tube de verre *bc* avec la pipette (fig. 597), porte deux robinets *r'*, *r''*, dont nous expliquerons tout à l'heure le jeu. L'essayeur bouche l'extrémité *a* de la pipette avec le doigt ; il ouvre les robinets *r'*, *r''*, et la dissolution de sel marin coule par filet mince dans la pipette, sans boucher le tube supérieur de celle-ci, de sorte que l'air renfermé dans la pipette peut sortir librement par le robinet *r'* et par la petite tubulure qui le termine. Lorsque la pipette est remplie un peu au-dessus du trait α, l'essayeur ferme les robinets *r'* et *r''*.

Le flacon qui renferme l'alliage en dissolution dans l'acide azotique est placé dans le compartiment C d'un support I (fig. 596), qui

glisse entre les coulisses MN, M'N'. Ce support porte un appendice D, muni, à sa partie supérieure, d'une petite éponge *k*, posée à la hauteur de l'orifice inférieur *a* de la pipette. L'essayeur glisse le support de façon à amener l'éponge en contact avec la pipette; il ouvre avec précaution le robinet *r'*, et il laisse descendre lentement le liquide pour l'arrêter au niveau . L'éponge enlève la dernière goutte de liquide, qui resterait suspendue à l'extrémité de la pipette. L'essayeur amène alors l'ouverture du flacon sous la pipette, et, ouvrant le robinet *r'*, il laisse vider la pipette entièrement. La dernière goutte reste adhérente à la pipette; on la néglige parce que la pipette a été jaugée de manière que le liquide écoulé de plein jet occupe rigoureusement 1 décilitre ou 1 décimètre cube.

Fig. 597.

On fait ordinairement un grand nombre d'essais à la fois; ainsi on a une série de flacons numérotés, dans chacun desquels on a dissous 1^{gr},116 d'alliage monétaire. Pour hâter la dissolution, on place tous les flacons sur un support à compartiments (fig. 598); et, après avoir placé dans chacun d'eux l'alliage et l'acide azotique qui doit le dissoudre, on plonge le support dans de l'eau chaude. Lorsque les métaux sont dissous, on souffle dans chaque flacon pour chasser les vapeurs nitreuses, on y introduit le décilitre de dissolution normale, puis on les place sur un second support à compartiments (fig. 599) suspendu à l'extrémité d'un ressort en acier *cd*, et maintenu à la partie inférieure par un ressort à boudin *ab*. Les flacons ayant été fermés par leurs bouchons à l'émeri, l'essayeur, saisit le support par le manche *ef*, le secoue pendant quelques minutes, et agite ainsi vivement les liqueurs qui s'éclaircissent complétement. Il apporte alors tous les flacons sur une table noire qui présente des compartiments numérotés, chaque flacon étant posé dans le compartiment qui correspond à son numéro propre. La liqueur décime est contenue dans un flacon (fig. 600); un tube, effilé à son extrémité inférieure et portant un trait de repère correspondant à une capacité de 1 centimètre cube, plonge dans la dissolution décime. L'essayeur applique le doigt sur l'ouverture supérieure du tube, retire celui-ci, et laisse couler lentement le liquide jusqu'à ce qu'il affleure au trait, puis il apporte ce centimètre cube dans le premier

Fig. 598.

flacon, et en fait autant pour tous les autres. Il examine alors les flacons les uns après les autres, et marque sur la table noire un trait à la craie auprès de chaque flacon dans lequel il s'est formé un précipité. Il replace alors les flacons sur le support de la figure 599, éclaircit les liqueurs par l'agitation, remet les flacons sur la table, et ajoute 1 centimètre cube de dissolution décime dans tous les flacons où il y a eu précédemment un précipité; puis il exclut à mesure les flacons dans lesquels la liqueur ne se trouble pas. En comptant le nombre de traits faits à la craie auprès de chaque flacon, nombre qui représente celui des centimètres cubes de dissolution décime qui ont été actifs, et retranchant $\frac{1}{2}$ pour le dernier centimètre cube qui n'a probablement pas été employé en entier, l'essayeur a le nombre de millièmes qu'il faut ajouter, pour chaque alliage, au titre supposé $\frac{896}{1000}$.

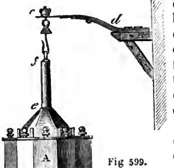


Fig 599.

Fig. 600.

Comme la dissolution titrée de sel marin a été préparée pour la température de 15°, et qu'elle se dilate par la chaleur, il est clair que les changements de température altèrent son titre en volume. Il est donc indispensable, lorsque la température de la dissolution n'est pas de 15°, de faire une correction à tous les essais. Cette correction se trouve indiquée dans des tables, et l'on a soin de lire sur le thermomètre renfermé dans le tube *cb* (fig. 596), la température de la dissolution salée. Mais ces corrections présentent toujours quelque incertitude, et l'on évite de les faire par l'artifice suivant, à l'aide duquel on tient compte, en même temps, d'une mauvaise préparation de la liqueur normale. Chaque jour on fait en même temps que les essais sur les alliages monétaires, un essai sur 1 gr. d'argent fin. Cet essai donne pour chaque jour la valeur exacte du titre de la dissolution salée normale, et tous les essais faits simultanément peuvent être corrigés de la divergence que ce titre présente par rapport au titre normal.

On prépare ordinairement, à la fois, une grande quantité de dissolution normale de sel marin; on utilise pour cela le sel impur du commerce. On dissout 500 gr. de ce sel dans 4 litres d'eau; on filtre

la liqueur, et l'on y ajoute la quantité d'eau nécessaire pour obtenir la liqueur normale, en supposant le sel pur. On obtient ainsi une dissolution dont le titre n'est qu'approché. On le détermine rigoureusement, en versant 1 décimètre cube de cette liqueur dans une dissolution de 1 gr. d'argent pur dans de l'acide azotique. On éclaircit la liqueur par l'agitation; puis, au moyen d'une dissolution décime salée ou de la dissolution décime d'argent, on détermine exactement le nombre de millièmes d'argent ou de sel marin qui restent libres. On sait ainsi quelle est la quantité d'eau ou de sel marin qu'il faut ajouter pour rétablir le titre de la dissolution salée. Après cette addition, on fait un nouvel essai, et, ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on soit certain que la liqueur ne s'éloigne pas sensiblement du titre normal.

Pour préparer la liqueur décime, on reçoit un décilitre de la dissolution normale dans un flacon qui jauge 1 litre, à une ligne de repère tracée sur le col, et l'on achève de remplir le flacon d'eau jusqu'au repère.

La liqueur décime d'argent se prépare, en dissolvant 1 gr. d'argent fin dans 5 ou 6 gr. d'acide azotique, et étendant d'eau la liqueur jusqu'à ce qu'elle occupe rigoureusement 1 litre.

Lorsque l'argent renferme du mercure, l'essai par voie humide donne des résultats inexacts, parce que le mercure, en se précipitant à l'état de chlorure, décompose une portion de sel marin. Lorsque l'alliage renferme une quantité un peu notable de mercure, on s'en aperçoit facilement parce que la liqueur ne s'éclaircit pas par l'agitation, et que le premier dépôt de chlorure d'argent ne noircit pas à la lumière. On peut cependant obtenir le titre exact de l'alliage par voie humide, en recommençant l'essai sur une autre portion de matière, mais en ajoutant préalablement à la dissolution azotique une certaine quantité d'acétate de soude, qui s'oppose à la précipitation du mercure.

Essai des minerais d'argent.

§ 1145. L'essai des galènes argentifères se fait en isolant d'abord le plomb par les procédés que nous avons décrits (§ 980), et passant ensuite le plomb à la coupellation. On fond aussi quelquefois la galène avec 3 ou 4 dixièmes de son poids de nitre; le soufre de la galène se change en acide sulfurique qui se combine avec la potasse; la plus grande partie du plomb se sépare à l'état métallique, en retenant la totalité de l'argent.

Quant aux minerais cuivreux argentifères, ils sont d'abord es-

sayés pour cuivre ; après quoi l'on passe le culot de cuivre à la coupelle, avec addition de 16 fois son poids de plomb.

L'essai pour cuivre se fait de la manière suivante : si le minerai est sulfuré, on commence par le griller dans une petite capsule de terre en ménageant d'abord la chaleur, afin d'éviter une agglomération de la matière et en continuant le grillage jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. On couvre alors la capsule avec un couvercle, et on élève la température au rouge blanc, pour décomposer les sulfates. La matière grillée est fondue dans un creuset de terre avec 3 ou 4 fois son poids de flux noir. La fusion se fait au feu de forge ; elle peut même avoir lieu dans un fourneau à calcination ordinaire, lorsque celui-ci tire bien. Après le refroidissement, on casse le creuset, et l'on y trouve un culot de cuivre malléable et une scorie alcaline qui ne renferme que des traces de cuivre. Les minerais cuivreux oxydés n'ont pas besoin de subir le grillage, et peuvent être fondus immédiatement avec le flux noir.

Les minerais d'argent oxydés sont mêlés avec 8 à 10 fois leur poids de litharge et le double de leur poids de flux noir ; on fond le mélange dans un creuset de terre. Une portion de la litharge se change, par le charbon du flux noir, en plomb métallique qui entraîne tout l'argent ; les gangues quartzeuses et terreuses se scorifient avec le reste de la litharge et avec la potasse du flux noir. Les minerais d'argent qui renferment des sulfures et des arséniures sont fondus de même avec de la litharge ; mais, souvent, il n'est pas nécessaire d'ajouter du flux noir, parce que la réaction des sulfures et des arséniures sur la litharge fournit assez de plomb métallique pour enlever complétement l'argent.

OR.

Équivalent = 1227,8.

§ 1146. L'or des monnaies et de nos bijouteries n'est pas pur; il est allié avec une certaine quantité de cuivre et souvent d'argent, qui lui donnent plus de dureté. Pour préparer l'or pur, on dissout de la monnaie d'or dans l'eau régale, et l'on évapore à sec, à une très-douce chaleur, afin de chasser l'excès d'acide. On reprend par l'eau, et l'on sépare une petite quantité de chlorure d'argent qui reste souvent précipité; on verse ensuite dans la liqueur un excès de sulfate de protoxyde de fer qui précipite l'or à l'état métallique, sous forme d'une poudre brune. La réaction qui détermine cette précipitation est exprimée par l'équation suivante :

$$Au^2Cl^3 + 6(FeO.SO^3) = 2Au + 2(Fe^2O^3.3SO^3) + Fe^2Cl^3.$$

On fait digérer le précipité avec de l'acide chlorhydrique faible; et, après l'avoir bien lavé, on le fond dans un creuset de terre avec un peu de borax et de salpêtre. On peut remplacer le sulfate de protoxyde de fer par du sesquichlorure d'antimoine Sb^2Cl^3 dissous dans un excès d'acide chlorhydrique; le sesquichlorure d'antimoine se change en perchlorure Sb^2Cl^5, et l'or se précipite à l'état métallique.

L'or a une couleur jaune caractéristique; sa densité est 19,5. Il fond à une forte chaleur blanche, dont la température est évaluée à 1200° du thermomètre à air. A une température très-élevée, il donne des vapeurs sensibles. Un fil d'or se réduit en vapeur quand on le fait traverser par la décharge d'une forte batterie électrique. Si cette volatilisation a lieu au-dessus d'une feuille de papier maintenue à une petite distance, ce papier est coloré en brun pourpré par l'or, très-divisé, qui s'y précipite. Si l'on remplace la feuille de papier par une lame d'argent, celle-ci se dore. Un globule d'or donne aussi des vapeurs très-abondantes quand on le maintient entre les deux charbons qui terminent les conducteurs d'une pile galvanique puissante.

L'or est le plus malléable de tous les métaux (§ 295); réduit en feuilles très-minces, il est transparent et laisse passer une lumière d'un beau vert. On peut faire cristalliser l'or par fusion; il affecte alors la forme de cubes modifiés par d'autres faces du système régulier. L'or natif que l'on rencontre quelquefois en cristaux très-nets présente les mêmes formes.

L'or, précipité chimiquement, forme une poudre brune, mais qui prend facilement, sous le brunissoir, l'éclat métallique et la couleur caractéristique de l'or malléable. Ce précipité s'agrége aussi par la percussion, et si l'on chauffe la masse au rouge, avant de la soumettre à un nouveau martelage, on peut obtenir un métal parfaitement agrégé, sans l'avoir chauffé jusqu'à fusion.

L'or ne se combine directement avec l'oxygène, à aucune température. Les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique ne l'attaquent pas; l'eau régale le dissout, au contraire, promptement à l'état de sesquichlorure Au^2Cl^3. L'or est également dissous par l'acide chlorhydrique lorsqu'on ajoute à cet acide un corps capable d'en dégager du chlore, tel que le peroxyde de manganèse, l'acide chrômique, etc. Le chlore et le brôme attaquent facilement l'or, même à froid; l'iode n'exerce sur lui qu'une action très-faible.

Le soufre n'attaque directement l'or à aucune température. L'hydrogène sulfuré n'est pas décomposé par ce métal. Mais, si l'on fond l'or avec les polysulfures alcalins, il est fortement attaqué et il se forme un sulfure double, dans lequel le sulfure d'or Au^2S^3 joue le rôle de sulfacide. L'arsenic se combine avec l'or sous l'influence de la chaleur, et rend ce métal très-cassant.

L'or n'est attaqué ni par les alcalis, ni par les carbonates ou azotates alcalins.

COMBINAISONS DE L'OR AVEC L'OXYGÈNE.

§ 1147. On connaît deux combinaisons de l'or avec l'oxygène:

1° Un oxydule Au^2O;

2° Un sesquioxyde Au^2O^3.

Aucun de ces oxydes ne forme de sels avec les oxacides.

On obtient l'oxydule d'or, Au^2O, en décomposant le chlorure Au^2Cl par une dissolution étendue de potasse; l'oxydule forme une poudre d'un violet foncé, qui se décompose vers 25°, en dégageant de l'oxygène. Les oxacides sont sans action sur ce corps. L'acide chlorhydrique le décompose; il se forme du sesquichlorure d'or, Au^2Cl^3, et de l'or métallique se sépare.

On prépare le *sesquioxyde d'or* (appelé souvent *acide aurique*, à cause de sa propriété de se combiner avec les bases), en faisant digérer à chaud une dissolution de sesquichlorure d'or avec de la magnésie; il se forme de l'aurate de magnésie qui reste mêlé avec la magnésie libre. On fait bouillir le dépôt avec de l'acide azotique qui dissout la magnésie, et il reste du sesquioxyde d'or hydraté. On peut aussi obtenir l'acide aurique en faisant bouillir le sesquichlo-

rure d'or avec de la potasse en excès; lorsque la liqueur s'est en partie décolorée, on précipite l'acide aurique par l'acide sulfurique. Pour le purifier on le dissout dans l'acide azotique concentré, on le précipite de nouveau en étendant la liqueur de beaucoup d'eau, et on lave le précipité jusqu'à ce que les eaux de lavage ne manifestent plus de réaction acide.

L'acide aurique hydraté forme une poudre jaune ou brune; il perd son eau à une température peu élevée et devient anhydre. Il se décompose vers 250° en or et en oxygène. La lumière solaire le décompose également en peu de temps. Les corps désoxydants le réduisent à l'état métallique; presque tous les acides organiques et l'alcool bouillant produisent cette réaction. L'acide chlorhydrique le dissout et produit du sesquichlorure d'or, Au^2Cl^3. L'acide fluorhydrique ne le dissout pas. Les oxacides les plus énergiques ne forment pas de combinaisons définies avec le sesquioxyde d'or; celui-ci se dissout, au contraire, facilement, à froid dans les dissolutions alcalines; il se produit des aurates alcalins qui peuvent cristalliser par l'évaporation.

L'aurate de potasse cristallise en petites houppes soyeuses; il est très-soluble dans l'eau, et il donne une liqueur jaune qui manifeste une réaction alcaline. Ce sel a pour formule $KO.Au^2O^3+6HO$. A l'aide de l'aurate de potasse on peut préparer, par double décomposition, tous les autres aurates métalliques qui sont insolubles.

Quand on verse du sulfite de potasse dans une dissolution d'aurate de potasse, il se précipite aussitôt un sel jaune qui cristallise en longues aiguilles satinées. Ce sel, auquel on a donné le nom d'*aurosulfite de potasse*, a pour formule $Au^2O^3.3SO^2+5(KO.SO^2)+5HO$. Sous l'influence de la chaleur, les dissolutions d'aurosulfite de potasse donnent un dépôt d'or très-brillant et adhérent.

Si l'on verse une petite quantité d'ammoniaque dans une dissolution de sesquichlorure d'or, il se précipite une matière fulminante qui renferme, à la fois, de l'oxyde d'or, de l'ammoniaque et du chlore. Si on laisse digérer cette matière avec un excès d'ammoniaque, on obtient une poudre d'un brun clair, qui détone beaucoup plus vivement que la première, et qui est une simple combinaison du sesquioxyde d'or avec l'ammoniaque, $Au^2O^3+2AzH^3+HO$.

COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE SOUFRE.

§ 1148. L'or et le soufre ne se combinent pas directement. Si l'on fait passer de l'acide sulfhydrique à travers une dissolution froide de sesquichlorure d'or, on obtient un précipité noir, qui a pour

formule Au^2S^2; ce sulfure se dissout facilement dans les sulfures alcalins. Si la dissolution du chlore est bouillante, il se précipite de l'or métallique. La réaction dans ce cas est représentée par l'équation suivante :

$$4Au^2Cl^3 + 3HS + 9HO = 8Au + 12HCl + 3SO^3.$$

On n'a pas obtenu jusqu'ici avec certitude les sulfures Au^2S et Au^2S^3 cerrespondant aux oxydes.

COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE CHLORE.

§ 1149. En dissolvant l'or dans l'eau régale on obtient une dissolution jaune de *sesquichlorure d'or*, Au^2Cl^3, qui, abandonnée à une évaporation lente dans de l'air sec, laisse déposer des cristaux jaunes d'une combinaison de sesquichlorure d'or et d'acide chlorhydrique. Si l'on évapore cette dissolution pour chasser l'excès d'acide, la matière prend une couleur brune, et il reste une masse cristalline déliquescente, qui se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. L'éther exerce, même sur le sesquichlorure d'or, une action dissolvante plus énergique que l'eau ; car, si l'on agite avec de l'éther une dissolution aqueuse de ce chlorure, l'éther qui surnage ensuite renferme presque tout le chlorure d'or en dissolution. La dissolution du sesquichlorure d'or dans l'éther était anciennement employée en médecine sous le nom d'*or potable*.

Le sesquichlorure d'or forme, avec un grand nombre d'autres chlorures métalliques des chlorures doubles cristallisables. Pour les obtenir il suffit d'évaporer les dissolutions mélangées des deux chlorures. Le chlorure double d'or et de potassium a pour formule $KCl + Au^2Cl^3 + 5HO$; il est déliquescent. La formule du chlorure double d'or et de sodium est $NaCl + Au^2Cl^3 + 4HO$; celle du chlorure double d'or et d'ammoniaque est $AzH^3.HCl + Au^2Cl^3 + 2HO$. On connaît aussi des composés formés par le chlorure d'or avec les chlorures de baryum, de calcium, de manganèse, de fer, de zinc, etc.

On prépare le *chlorure d'or* Au^2Cl, en chauffant le sesquichlorure d'or Au^2Cl^3 à une température de 200° environ ; du chlore se dégage, et il reste une poudre verdâtre, insoluble dans l'eau.

COMBINAISON DE L'OR AVEC LE CYANOGÈNE.

§ 1150. Si l'on verse dans une dissolution concentrée et chaude de perchlorure d'or une dissolution de cyanure de potassium jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée, on obtient une liqueur qui abandonne, par le refroidissement, des cristaux prismatiques

d'un cyanure double d'or et de potassium ayant pour formule $KCy + Au^2Cy^3$. Ces cristaux sont efflorescents et très-solubles dans l'eau. Soumis à une chaleur modérée, ils dégagent du cyanogène; en reprenant par l'eau, on obtient une dissolution qui abandonne, par l'évaporation, un cyanure double dont la formule est $KCy + Au^2Cy$.

Pourpre de Cassius.

§ 1151. On donne le nom de *pourpre de Cassius* à un précipité renfermant de l'or, de l'étain et de l'oxygène, et qui est employé dans la peinture sur porcelaine et sur verre pour obtenir les couleurs roses et pourprées (§ 730). Ce précipité se prépare par divers procédés; il ne présente pas toujours la même composition, et les chimistes ne sont pas encore d'accord sur sa nature. On prépare ordinairement le pourpre de Cassius en versant dans une dissolution suffisamment étendue de sesquichlorure d'or, un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain. Lorsque le précipité est faible, il est d'un beau pourpre; mais il est brun quand il est plus abondant.

On obtient un pourpre de Cassius de composition constante, en dissolvant 20 gr. d'or dans 100 gr. d'une eau régale formée de 20 parties d'acide azotique et de 80 parties d'acide chlorhydrique. On évapore cette dissolution au bain-marie pour chasser l'excès d'acide, et l'on dissout le résidu dans 7 à 8 décilitres d'eau. On place dans la liqueur quelques fragments d'étain, et il se forme un précipité pourpre qui présente la composition exprimée par la formule $Au^2O.SnO^2 + SnO.SnO^2 + 4HO$; mais cette formule peut aussi s'écrire $2Au + 3SnO^2 + 4HO$. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps ne dégage que de l'eau et pas d'oxygène; le résidu calciné présente tous les caractères d'un mélange d'or métallique et d'acide stannique. Mais, comme avant la calcination, la matière n'abandonnait pas d'or au mercure, il est clair que l'or n'y existait pas à l'état métallique.

On obtient un beau pourpre de Cassius, en chauffant de l'oxydule d'or, Au^2O, avec une dissolution de stannate de potasse.

Enfin, on prépare encore le pourpre de Cassius en fondant ensemble dans un creuset 1 partie d'or, $\frac{1}{2}$ partie d'étain et 4 ou 5 parties d'argent. On attaque cet alliage ternaire par de l'acide azotique; l'argent se dissout, l'or et l'étain restent précipités en combinaison avec de l'oxygène, et forment un pourpre qui produit sur la porcelaine de belles couleurs dont on peut varier la nuance en changeant les proportions relatives d'or et d'étain.

Une dissolution de sesquichlorure d'or forme des taches pourprées sur le linge, sur la peau et en général sur les tissus organiques. Il

est probable que cette coloration est due à de l'oxydule d'or, car les taches ne prennent pas par le frottement l'aspect métallique; elles l'acquièrent, au contraire, en peu de temps, quand on les expose à la lumière solaire, dans un flacon rempli de gaz hydrogène.

Dosage de l'or; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 1152. L'or se dose toujours à l'état métallique. Lorsqu'il existe dans une dissolution, on le précipite au moyen du sulfate de protoxyde de fer, après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique à la liqueur pour maintenir en dissolution le sesquioxyde de fer qui se forme pendant la réaction. Mais il est important, pour que la précipitation de l'or soit complète, que la liqueur ne renferme pas d'acide azotique, sans quoi il faudrait l'évaporer préalablement avec de l'acide chlorhydrique. L'or, recueilli sur le filtre, est calciné au rouge avant d'être pesé.

§ 1153. Pour séparer l'or des métaux que nous avons étudiés précédemment, on se fonde souvent sur l'insolubilité de ce métal dans l'acide azotique. D'autres fois on dissout tous les métaux dans l'eau régale, et l'on précipite l'or par le sulfate de protoxyde de fer, ou mieux en faisant chauffer la dissolution avec une certaine quantité d'acide oxalique ; ce mode présente l'avantage de ne pas introduire un nouveau métal dans la liqueur. Quelquefois aussi, on sépare l'or en le précipitant, à l'état de sulfure, par le gaz sulfhydrique. Le sulfure d'or calciné laisse de l'or métallique.

MÉTALLURGIE DE L'OR.

§ 1154. L'or se trouve presque toujours à l'état natif; quelquefois il est pur; mais, le plus souvent, il est allié avec des proportions variables d'argent. On le trouve dans trois espèces de gisements :

1° Dans de filons ordinairement quartzifères, qui renferment d'autres minéraux métalliques, des minerais de cuivre, de plomb, d'argent et des pyrites. Ces filons traversent ordinairement les terrains primitifs;

2° Dans de petites veines, disséminées dans les roches situées à la séparation des terrains cristallins et des terrains stratifiés;

3° Dans les sables quartzeux désagrégés, qui forment souvent des alluvions très-étendues. Ces sables proviennent de la destruction de roches cristallines dont on trouve encore les analogues dans la contrée. La grande pesanteur spécifique de l'or s'est opposée à ce que

ses parcelles fussent entraînées aussi loin que les autres minéraux avec lesquels il était mélangé, et son inaltérabilité par la plupart des agents chimiques l'a conservé à l'état de paillettes. Les alluvions qui contiennent l'or sont principalement disposées dans des vallées ouvertes, au milieu de montagnes primitives dans lesquelles on a trouvé quelquefois les parcelles d'or en place. Les principaux gisements de sables aurifères se trouvent au Brésil, au Mexique, au Chili, en Afrique, dans les monts Ourals et Altaï en Sibérie, enfin en Californie et dans l'Australie où l'on a découvert récemment des sables aurifères beaucoup plus riches que les gisements connus jusqu'alors. La quantité d'or que l'on en extrait annuellement s'élève à une valeur de plus de 300 millions de francs. L'or se trouve ordinairement dans les sables, sous la forme de paillettes ou de grains informes et arrondis. Lorsque ces grains ont un volume un peu considérable, on leur donne le nom de *pépites*. Il n'est pas rare de rencontrer des grains de la grosseur d'une noisette; on a trouvé quelquefois des pépites du poids de plusieurs kilogrammes. On a même trouvé dans l'Oural une pépite qui pesait 36 kilogr.

Il existe de l'or en paillettes dans les sables charriés par toutes les rivières qui sortent des terrains primitifs, ou qui roulent leurs eaux sur une grande étendue de ces terrains. En France on connaît plusieurs de ces alluvions aurifères On trouve de l'or dans les alluvions de l'Ariége dans les Pyrénées, du Gardon dans les Cévennes, de la Garonne, du Rhin près de Strasbourg. L'or y est en trop petite quantité pour qu'on puisse établir des exploitations régulières, mais les habitants se livrent souvent à l'extraction de l'or, quand ils n'ont pas d'autres travaux : on leur donne alors le nom d'*orpailleurs*. Les paillettes d'or disséminées dans les sables de rivière sont ordinairement d'une ténuité extrême; il en faut souvent plus de 20 pour faire 1 milligramme.

En Sibérie, on regarde comme non exploitables avec avantage les sables qui ne contiennent que 0,000001 d'or; les sables du Rhin ne renferment moyennement que $\frac{1}{8}$ de cette quantité.

L'or existe aussi, combiné avec le tellure, dans certaines mines de la Transylvanie. On trouve au Brésil un alliage d'or, d'argent et de palladium, sous forme de petits grains cristallins; on lui donne le nom d'*auro-poudre*. Enfin, il n'existe pas de pyrites, en filons, dans les terrains primitifs, qui ne renferment une petite quantité d'or; et souvent, cette quantité est assez considérable pour qu'on puisse l'extraire avec avantage.

§ 1155. Lorsque l'or existe dans des filons qui renferment d'autres métaux, tels que du plomb, du cuivre ou de l'argent, on traite

les minerais pour en extraire ces autres métaux, dans lesquels l'or se concentre. Quand le minerai est plombeux, on obtient des plombs d'œuvre dont on extrait, par coupellation, l'or allié à l'argent (§ 987). Si le minerai est seulement cuivreux, on en extrait des cuivres noirs, que l'on traite par la liquation (§ 1067), ou des mattes cuivreuses que l'on soumet à l'amalgamation (§ 1136). On sépare ensuite l'or de l'argent par l'*affinage*, opération que nous décrirons bientôt.

Souvent, on soumet d'abord le minerai à une amalgamation, en opérant comme pour l'amalgamation des minerais d'argent. L'or se dissout dans le mercure, on filtre l'amalgame liquide, et l'on obtient un amalgame solide dont on sépare l'or par distillation. Le minerai est ensuite fondu de manière à donner une matte dont on peut encore extraire une certaine quantité d'or.

§ 1156. Le lavage des sables aurifères se fait par les procédés les plus simples. Souvent il s'exécute dans des sébiles en bois; d'autres fois on étend le sable sur un plancher incliné, et l'on y fait couler de l'eau. Ce plancher porte une série de petites rainures transversales dans lesquelles les paillettes d'or se rassemblent avec les minéraux les plus lourds. On met de côté ces sables enrichis, et on les traite par amalgamation.

Dans l'Oural, le sable aurifère est versé dans des caisses dont le fond, en tôle, est percé d'ouvertures de 2 centimètres de diamètre. Un courant d'eau arrive dans ces caisses; l'ouvrier remue constamment le sable avec une pelle; les parties les plus fines s'échappent par les trous, et tombent sur de grandes tables dormantes, qui sont revêtues de toiles. On ramène fréquemment le sable vers le haut de la table avec un balai. Les paillettes d'or restent au haut de la table avec les minéraux les plus denses. Enrichi par ce premier lavage, le sable est lavé une seconde fois, avec plus de soin, sur des tables plus petites. On en sépare à l'aide d'un barreau aimanté les fers titanés et l'oxyde de fer magnétique, et l'on fond la matière dans de grands creusets de graphite. L'or gagne le fond du creuset, et reste couvert d'une scorie renfermant beaucoup de grains non fondus et de grenailles d'or. On bocarde cette scorie, on la soumet à des lavages, et le schlich riche qui en provient est fondu dans des fourneaux à manche; on obtient ainsi un plomb aurifère, dont on sépare l'or par la coupellation.

§ 1157. Dans le Tyrol, on extrait des pyrites une certaine quantité d'or, en les amalgamant dans des moulins représentés par la figure 601. Il y a ordinairement plusieurs de ces moulins formant cascade les uns au-dessus des autres. (Le moulin supérieur est vu

du dehors dans notre figure, tandis que le moulin inférieur est vu en coupe.)

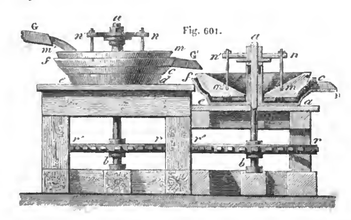


Fig. 601.

Quant la pyrite a été réduite en poudre impalpable sous les bocards, elle est mise en suspension dans l'eau, et amenée dans le moulin supérieur par la rigole G; de là, elle coule dans le second moulin par le déversoir G'. La meule gisante de chaque moulin est formée par une capsule en fonte *cdef*, établie sur une forte table en bois. Cette capsule porte à son centre une tubulure traversée par un axe de rotation *ab*, mis en mouvement à l'aide de la roue dentée *rr'*. La meule tournante *mm'* est en bois; elle est fixée sur l'axe *ab*, au moyen du châssis *mm'nn'*; le contour extérieur de cette meule est semblable au creux de la meule gisante, mais il en est éloigné partout d'environ 2 centimètres; il porte plusieurs petites palettes en tôle qui ont un peu plus de 1 centimètre de saillie. La surface supérieure de la meule tournante est creusée en entonnoir; c'est dans cet entonnoir que l'on fait tomber les boues liquides qui s'insinuent entre les deux meules et s'écoulent par le déversoir de superficie G'.

Les meules marchent à une vitesse de 15 à 20 tours par minute; au fond de chacune d'elles on place 25 kil. de mercure; ils y forment une couche de 1 centimètre d'épaisseur, dont les palettes de la meule tournante agitent constamment la surface en même temps qu'elles remuent le minerai. Les paillettes d'or se dissolvent dans le mercure à mesure qu'elles arrivent à son contact; celles qui ont échappé à la dissolution dans le premier moulin, se dissolvent dans le second. Après 4 semaines de travail, on retire le mercure, on le filtre à travers une peau de chamois et l'on obtient un amalgame solide renfermant à peu près le tiers de son poids d'or. On en sépare celui-ci par une distillation.

ALLIAGES D'OR.

§ 1158. L'or n'est presque jamais employé à l'état de pureté ; il est trop mou, et, pour augmenter sa dureté, on l'allie avec une petite quantité de cuivre ou d'argent. Ces alliages sont plus fusibles que l'or pur.

La monnaie d'or de France est au titre de $\frac{900}{1000}$. La loi accorde une tolérance de $\frac{2}{1000}$ au-dessus et de $\frac{2}{1000}$ au-dessous. Les médailles renferment 0,916 d'or; la tolérance est la même que pour les monnaies. Il y a trois titres légaux pour la bijouterie: le titre $\frac{750}{1000}$ qui est le plus ordinaire, et les titres de $\frac{840}{1000}$ et de $\frac{920}{1000}$ qui sont peu employés. La tolérance est de $\frac{3}{1000}$ au-dessous du titre légal; il n'y a pas de limite supérieure.

La soudure de la bijouterie d'or se fait avec un alliage de 5 parties d'or et de 1 partie de cuivre; c'est ce qu'on appelle *or rouge*, mais on emploie également un alliage formé de 4 parties d'or, 1 partie de cuivre et 1 partie d'argent.

On donne à la bijouterie et à l'orfévrerie la couleur franche de l'or en dissolvant le cuivre qui se trouve dans la couche superficielle. A cet effet, on chauffe les objets au rouge sombre, et, lorsqu'ils sont refroidis, on les plonge dans une dissolution faible d'acide azotique qui dissout le cuivre. On obtient une couche plus épaisse d'or pur en laissant séjourner les objets pendant environ $\frac{1}{4}$ d'heure dans une pâte formée de salpêtre, de sel marin, d'alun et d'eau. Le chlore devenu libre par l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin et le salpêtre, dissout du cuivre, de l'argent et de l'or, mais ce dernier métal se dépose de nouveau sur l'objet. On polit ensuite les surfaces au brunissoir. Cette opération s'appelle la *mise en couleur*.

Séparation de l'or et de l'argent.

§ 1159. La séparation de l'or et de l'argent, à laquelle on donne souvent le nom d'*affinage des métaux précieux*, se fait aujourd'hui en traitant l'alliage par de l'acide sulfurique concentré et chaud, qui ne dissout que l'argent. Mais, pour que l'alliage soit complétement attaqué, il ne faut pas qu'il renferme plus de 20 pour 100 d'or; il est convenable aussi qu'il ne contienne pas plus de 10 pour 100 de cuivre, parce que le sulfate de cuivre est peu soluble dans l'acide sulfurique concentré. On fond les alliages dans des creusets, et quand ils sont trop riches en or on ajoute une certaine quantité d'argent; on choisit de préférence l'argent qui renferme un peu d'or. On verse l'alliage fondu dans de l'eau pour le réduire en grenailles, et on le place après dans une grande chaudière avec 2 $\frac{1}{2}$ fois son poids d'a-

cide sulfurique concentré, marquant 66° à l'aréomètre. La chaudière est recouverte d'un dôme muni d'un tuyau de dégagement. On chauffe l'acide jusqu'à l'ébullition; une portion de l'acide sulfurique est décomposée, il se forme des sulfates d'argent et de cuivre, et de l'acide sulfurique se dégage. On utilise souvent cet acide, en le faisant passer dans des chambres de plomb où l'on prépare de l'acide sulfurique (§ 139). On opère à la fois sur 200 ou 300 kilogr. d'alliage. Les monnaies d'or que l'on veut affiner sont seulement soumises à un grillage.

Après 4 heures, l'attaque de l'alliage est complète. On introduit alors dans la chaudière une certaine quantité d'acide sulfurique à 58°, provenant de la concentration des eaux mères acides de sulfate de cuivre, obtenues dans l'affinage, ainsi que nous le dirons bientôt; on fait bouillir de nouveau pendant $\frac{1}{4}$ d'heure, puis on ôte le feu et on abandonne la liqueur au repos; l'or se rassemble en grande partie au fond de la chaudière. On décante la liqueur presque bouillante, et on la verse dans des chaudières en plomb qui renferment les eaux mères obtenues dans la purification du sulfate de cuivre par cristallisation. Ces cuves sont chauffées à la vapeur, on attend que le sulfate d'argent qui se dépose dans les premiers moments se soit redissous, et, en abandonnant quelque temps la liqueur au repos, l'or se dépose complétement. On décante alors la liqueur claire à l'aide d'un siphon, et on la fait passer dans d'autres chaudières chauffées à la vapeur, et dans lesquelles se trouvent des lames de cuivre qui précipitent l'argent sous forme de petits grains cristallins. La précipitation de l'argent est tellement complète au bout de quelque temps, que les eaux ne se troublent pas par le sel marin. L'argent précipité est lavé avec soin, puis comprimé à la presse hydraulique qui lui donne la forme de prismes compactes. On le dessèche et on le fond dans des creusets de terre. Cet argent ne renferme que quelques millièmes de cuivre.

L'or qui provient de la première attaque par l'acide sulfurique, contient encore une certaine quantité d'argent; on le chauffe de nouveau dans une chaudière en platine, avec de l'acide sulfurique concentré qui lui enlève le reste de l'argent. Souvent même, on l'attaque une troisième fois par l'acide sulfurique. La poudre d'or est ensuite bien lavée, puis fondue. Cet or est au titre de $\frac{995}{1000}$.

La dissolution acide de sulfate de cuivre qui provient de la précipitation de l'argent par le cuivre, est évaporée dans des chaudières en plomb jusqu'à ce qu'elle marque 40° à l'aréomètre. Pendant le refroidissement une grande partie du sulfate de cuivre se dépose en petits cristaux. Après une nouvelle évaporation, les eaux mères

donnent une nouvelle quantité de cristaux; les dernières eaux, qui refusent de cristalliser, sont employées comme dissolution d'acide sulfurique, et ajoutées dans la chaudière de fonte, après l'attaque de l'alliage. Le sulfate de cuivre est redissous dans l'eau et soumis à une nouvelle cristallisation.

C'est par ce procédé que l'on a affiné les anciens écus de 3 francs et de 6 francs qui renfermaient une proportion notable d'or, et même les plus anciennes pièces de 5 francs qui en contenaient 1 ou 2 millièmes. Cet or ne pouvait être avantageusement séparé par les anciens procédés d'affinage; ils étaient trop coûteux, mais les nouveaux procédés sont tellement perfectionnés aujourd'hui, et le prix de l'acide sulfurique est si bas, que l'on peut affiner avec avantage des matières d'argent qui ne renferment que $\frac{1}{2}$ millième d'or.

Lorsque l'or et l'argent contenus dans l'alliage ne s'élèvent pas à plus de 0,200 ou 0,300, on commence par griller la matière grenaillée dans un fourneau à réverbère; une portion du cuivre s'y oxyde, et l'on traite la matière grillée par l'acide sulfurique faible qui dissout l'oxyde de cuivre. L'alliage est ainsi amené à un titre moyen de 0,500 ou 0,600, et peut être ainsi soumis au procédé d'affinage ordinaire.

PROCÉDÉS DE DORURE ET D'ARGENTURE.

§ 1160. La dorure des objets d'ornement de cuivre ou de bronze se faisait anciennement au moyen d'un amalgame d'or; depuis quelques années, elle s'exécute principalement par des procédés galvaniques. L'amalgame d'or employé pour la *dorure au mercure* se prépare de la manière suivante : on chauffe au rouge sombre, dans un creuset, de l'or réduit en feuille mince; on triture cet or avec 8 fois environ son poids de mercure, et, lorsque l'or est dissous, on verse la matière dans de l'eau froide afin d'éviter qu'elle ne dépose des cristaux par un refroidissement lent. On comprime la masse pour en faire écouler le mercure en excès, et il reste un amalgame pâteux, formé d'environ 2 parties d'or et de 1 partie de mercure.

L'objet de bronze soumis à la dorure doit subir plusieurs préparations préliminaires. On le chauffe au rouge, puis on le plonge dans de l'acide sulfurique étendu pour dissoudre l'oxyde qui s'est formé à la surface : cette opération s'appelle le *dérochage*. Souvent même, on le plonge un instant dans de l'acide azotique concentré pour obtenir un décapage plus parfait, appelé *ravivage*. On amalgame la surface à l'aide du *gratte-brosse*, c'est-à-dire d'une petite

brosse de fils de laiton, que l'on plonge d'abord dans une dissolution d'azotate de mercure, et que l'on presse ensuite sur l'amalgame d'or, dont une partie y reste adhérente. On frotte l'objet avec le gratte-brosse, on le place sur une grille en fer chauffée par des charbons, et située sous une cheminée qui tire bien, afin d'enlever les vapeurs mercurielles, qui exercent une influence très-nuisible sur la santé des ouvriers. On le nettoie ensuite avec une brosse que l'on plonge dans du vinaigre, et l'on polit avec de la sanguine les parties qui doivent devenir brillantes. On dore l'argent par des procédés semblables. L'argent doré porte le nom de *vermeil.*

En remplaçant l'amalgame d'or par un amalgame d'argent, et opérant de la même manière que pour la dorure, on peut argenter le cuivre, le bronze et le laiton. On argente ordinairement les échelles en laiton des baromètres, et celles de plusieurs autres instruments, en les frottant, à l'aide d'un bouchon de liége mouillé, avec un mélange intime de 1 partie chlorure d'argent, de 2 parties carbonate de potasse, de 1 partie sel marin et de $\frac{2}{3}$ partie craie. Le cuivre et le zinc du laiton décomposent le chlorure d'argent, et l'objet se recouvre d'une pellicule très-mince d'argent métallique.

Dorure par immersion ou au trempé.

§ 1161. Ce procédé, principalement employé pour dorer les bijoux de cuivre, consiste à plonger les bijoux, parfaitement décapés, dans une dissolution bouillante de chlorure d'or dans un carbonate alcalin. Cette dissolution se prépare de la manière suivante: on dissout 100 grammes d'or laminé dans une eau régale composée de 250 grammes d'acide azotique à 36°, 250 grammes d'acide chlorhydrique concentré et 250 d'eau. D'un autre côté, on chauffe 20 litres d'eau dans une marmite en fonte, dont l'intérieur est doré parce qu'elle a déjà servi dans les opérations précédentes; on dissout dans cette eau 3 kilogr. de bicarbonate de potasse. Quand l'or s'est complétement dissous dans l'eau régale, on verse la liqueur dans une capsule de porcelaine, et l'on y projette successivement 3 kilogr. de bicarbonate de potasse; il se fait une effervescence très-vive, et, quand elle est terminée, on verse le contenu de la capsule dans la marmite en fonte. On fait bouillir la liqueur pendant 2 heures, en remplaçant par de l'eau chaude l'eau qui s'évapore. Le bain d'or est alors prêt pour la dorure.

Quand les bijoux de cuivre ont été dérochés et ravivés comme pour la dorure au mercure, on en réunit plusieurs en paquet, au moyen de fils de laiton, et l'on suspend un certain nombre de ces

paquets à un crochet de verre. A la droite du bain d'or sont : 1° une terrine renfermant la liqueur à raviver, formée par un mélange d'acides azotique, sulfurique et chlorhydrique ; 2° deux terrines pleines d'eau ; 3° une terrine renfermant une dissolution d'azotate de mercure ; 4° une terrine d'eau ; à la gauche du bain d'or sont deux ou trois terrines d'eau. L'ouvrier plonge d'abord les paquets de bijoux dans le liquide acide de ravivage ; puis, successivement, dans les deux terrines d'eau, dans la terrine d'azotate de mercure, dans la terrine suivante d'eau, et, enfin, dans le bain à dorer. Quand les objets sont restés dans le bain d'or environ $\frac{1}{2}$ minute, ils ont fixé tout l'or qu'ils peuvent prendre ; on les retire alors, on les lave dans les terrines de gauche, et on les fait sécher dans de la sciure de bois chaude.

Les objets dorés sont soumis à la *mise en couleur*. On emploie pour cela un mélange de 6 parties de nitre, 2 parties de sulfate de fer, 1 de sulfate de zinc, dissous dans une petite quantité d'eau bouillante. On plonge les objets dorés dans ce bain, puis on les fait sécher à un feu clair jusqu'à ce que l'enduit salin devienne brun. On les lave ensuite à l'eau.

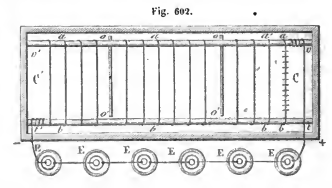
On peut dorer les grosses pièces en cuivre de la même manière ; mais, afin qu'elles ne refroidissent pas trop le bain d'or, on les chauffe préalablement en les plongeant dans de l'eau bouillante. La dorure au trempé ne s'applique pas aux bronzes. En mettant les pièces à dorer en contact avec des fils de cuivre ou de zinc, on peut augmenter l'épaisseur de la dorure, comme dans le procédé de la *dorure galvanique* que nous allons décrire. Dans ce cas, le dépôt de l'or métallique a lieu sous l'influence de forces galvaniques comme dans la dorure galvanique proprement dite.

Dorure galvanique.

§ 1162. Les procédés de la dorure galvanique permettent de déposer l'or parfaitement adhérent, et en couche aussi épaisse que l'on veut, sur le cuivre, le laiton, le bronze, l'argent, le platine, le maillechort, le fer, l'acier, l'étain, etc. Ils peuvent servir également, en changeant les dissolutions, à déposer sur le cuivre et sur ses alliages l'argent, le platine, le cobalt, le zinc, etc., etc. Les bains que l'on emploie pour ces procédés galvaniques sont des dissolutions de cyanure de potassium dans lesquelles on a dissous un cyanure du métal que l'on veut déposer. Le même bain peut servir pour ainsi dire indéfiniment si l'on a soin d'y plonger des lames du métal à précipiter, que l'on a mis en communication avec le pôle

positif de la pile. A mesure que le métal de la dissolution se dépose sur les objets qui communiquent avec le pôle négatif, il se dissout une quantité équivalente du métal fixé au pôle positif, et le bain conserve une composition constante si la surface des lames métalliques est à peu près égale à celle des objets à recouvrir. Le bain qui convient le mieux pour la dorure se compose de 100 parties d'eau distillée, 10 parties de cyanure de potassium et 1 partie de cyanure d'or. Ce bain est placé dans une grande cuve en bois CC' (fig. 602), mastiquée à l'intérieur. La cuve est traversée par deux tringles métalliques dorées *tt'*, *vv'* qui plongent dans le liquide; la tringle *tt'* communique avec le pôle négatif de la pile, et la tringle *vv'* avec le pôle positif. Deux grandes lames d'or *oo'* ou des plaques de cuivre fortement dorées par les procédés galvaniques, sont plongées dans le bain et communiquent avec la tringle *vv'*, et, par suite, avec le pôle positif de la pile. Des tiges mobiles *ab*, en laiton doré, s'appuient sur les tringles *tt'* et *vv'*; c'est sur ces tiges que l'on accroche les objets à dorer.

Fig. 602.



La pile est formée par un nombre plus ou moins considérable d'éléments zinc et cuivre, qui plongent dans une dissolution faible d'acide sulfurique. Chaque élément se compose ordinairement d'un seau en bois, mastiqué intérieurement, dans lequel on dispose deux cylindres concentriques, l'un de zinc, l'autre de cuivre, maintenus à distance par des tasseaux en bois. Le cylindre de zinc a été au préalable fortement amalgamé avec du mercure, afin de le protéger contre une dissolution trop rapide. On place dans les seaux une eau acidulée par de l'acide sulfurique, marquant 5° à l'aréomètre de Baumé. Le zinc de chaque élément est mis en communication avec le cuivre de l'élément suivant au moyen d'un gros fil de laiton attaché à la partie supérieure des cylindres. Le cylindre libre

de zinc de l'un des deux éléments extrêmes est mis en communication avec la tringle *vv'* qui forme le pôle positif, et le cylindre de cuivre de l'autre élément extrême communique avec la tringle *tt* qui constitue le pôle négatif de la pile.

Les objets qui doivent être dorés sont soumis au dérochage comme pour la dorure au trempé, mais le ravivage n'est pas nécessaire. Le temps de l'immersion varie selon l'épaisseur de la couche que l'on veut déposer. La température du bain doit rester entre 15 et 20°; on est obligé de maintenir cette température artificiellement pendant l'hiver. Pour connaître la quantité d'or que l'on a déposée, il suffit de peser l'objet avant l'immersion et de le peser après. L'épaisseur de la couche augmente proportionnellement avec le temps de l'immersion; il est donc facile de la régler à volonté, à condition toutefois que la pile conservera la même intensité; on peut reconnaître si cette condition est remplie, en faisant passer un des fils extrêmes de la pile au-dessus d'une aiguille aimantée qui doit conserver une déviation constante.

Nous avons indiqué la composition du bain que l'on emploie ordinairement, mais on peut obtenir les mêmes effets avec des matières différentes. On peut remplacer le cyanure de potassium par le cyanure double de fer et de potassium, et le cyanure d'or par le sesquioxyde d'or, ou par le chlorure double d'or et de potassium, ou enfin, par le sulfure d'or. Pour dorer le fer, l'acier ou l'étain, on procède de la même manière; mais il faut faire déposer préalablement un peu de cuivre à la surface de l'objet, en le maintenant plongé pendant quelques instants dans un bain formé par 1 partie de cyanure de cuivre et 10 parties de cyanure de potassium dissous dans 100 parties d'eau.

Argenture galvanique.

§ 1163. L'argenture galvanique est principalement appliquée sur des objets en maillechort ou en laiton; on fabrique ainsi de la vaisselle et des couverts qui imitent parfaitement l'argenterie, et sont d'un très-bon usage. On peut augmenter l'épaisseur de la couche d'argent à volonté. On précipite ordinairement 60 grammes d'argent sur une douzaine de couverts; la couche est alors assez épaisse pour résister à un service journalier pendant 5 ou 6 ans.

Le bain pour l'argenture est formé de 100 parties d'eau distillée, 10 de cyanure de potassium, 1 partie de cyanure d'argent. L'opération se fait exactement de la même manière que celle de la dorure. Les feuilles d'or du bain de dorure (fig. 602) sont nécessaire-

ment remplacées par des plaques d'argent. Les pièces argentées sont d'un blanc mat au sortir du bain ; on leur donne le poli au brunissoir. On les plonge ensuite dans une dissolution de borax, et on les chauffe au rouge sombre dans une moufle. Les pièces, refroidies, sont plongées dans une dissolution faible d'acide sulfurique, puis séchées.

On peut, par des procédés analogues, déposer du platine sur du cuivre ou de l'argent ; mais le platine prend très-difficilement de l'adhérence, et on n'a pas encore réussi à obtenir des objets platinés qui ne soient pas facilement attaqués par l'acide azotique. On obtient des bains propres à opérer le zinguage et le plombage, en dissolvant de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de plomb dans une dissolution de cyanure de potassium.

GALVANOPLASTIE.

§ 1164. On peut, à l'aide d'un courant électrique faible, déposer une couche de cuivre continue et consistante sur un objet donné, et reproduire ainsi, en creux, les reliefs avec une extrême perfection. On détache ensuite la plaque cuivreuse, et l'on s'en sert comme d'un moule pour déterminer, sous l'influence du courant électrique, un second dépôt de cuivre métallique reproduisant l'objet primitif avec une fidélité parfaite. On applique ces procédés à la reproduction des médailles, et des planches gravées pour l'impression. On produit le courant électrique au moyen de piles semblables à celles qui sont employées pour la dorure. Le bain est formé par une dissolution saturée de sulfate de cuivre, légèrement acidulée ; on y plonge l'objet sur lequel on veut précipiter du cuivre métallique, après l'avoir mis en communication avec le pôle négatif. On termine le pôle positif de la pile par une plaque de cuivre, à peu près de la même dimension que l'objet, et disposée parallèlement, à une petite distance. Pour reproduire une médaille, on commence ordinairement par en prendre le moule en creux, soit avec du plâtre (§ 560), soit avec de l'alliage fusible (§ 316), soit même avec de l'acide stéarique. Ce moule doit être rendu imperméable par une immersion pendant quelques instants dans un mélange fondu d'acide stéarique et d'un peu de cire blanche ; on en recouvre ensuite l'intérieur avec de la plombagine étendue uniformément à l'aide d'un pinceau. Cette couche a pour but de rendre la surface du moule conducteur de l'électricité. Cela fait, on plonge le moule dans la dissolution de sulfate de cuivre, après l'avoir fixé à l'aide d'une petite bande de cuivre qui enveloppe son contour et s'attache au fil

négatif de la pile. Le cuivre, qui se dépose sur le moule, peut être amené à une épaisseur aussi considérable que l'on veut, en prolongeant suffisamment le séjour dans le bain : il se détache ensuite très-facilement du moule, qui peut servir à reproduire un nombre indéfini de médailles. Le cuivre qui se précipite ainsi sous l'influence du courant galvanique, est en grains cristallins; ces grains sont très-petits quand le courant est faible. Il est facile de se convaincre, par le son que rend le métal quand on le frappe, qu'il n'est jamais aussi compacte que du cuivre fondu ou laminé.

Pour reproduire les médailles, on n'a pas besoin de se servir d'une pile séparée, et l'on peut disposer l'expérience de manière que le courant galvanique se produise dans le bain lui-même. La figure 603 représente un petit appareil que l'on emploie ordinairement pour cela : A est un vase en verre, rempli d'une dissolution saturée de sulfate de cuivre; pour que cette dissolution reste toujours à l'état de saturation malgré la précipitation du cuivre, on place des cristaux de sulfate de cuivre sur le support *m*. Un cylindre en verre B, ouvert à ses deux extrémités, est maintenu par le support *l*, *l'*, *l''*, dans l'intérieur du vase A; le fond intérieur de ce cylindre est formé par une membrane poreuse, une peau de vessie par exemple. On verse dans le cylindre **B** une dissolution faible d'acide sulfurique. Deux anneaux métalliques *a*, *b*, terminés par des tiges métalliques qui se réunissent à leur partie supérieure, sont plongés, l'un *b*, dans la dissolution de sulfate de cuivre, l'autre *a* dans l'eau acidulée d'acide sulfurique. Ces deux anneaux sont par conséquent séparés par la membrane. On place sur l'anneau *a* une plaque de zinc amalgamé, et sur l'anneau *b* le moule, convenablement préparé, sur lequel on veut obtenir le dépôt du cuivre. On juge de l'intensité du courant électrique en faisant passer la branche supérieure *ii'* des tiges métalliques qui supportent les anneaux *a* et *b*, au-dessous d'une aiguille aimantée mobile, dont les déviations sont en rapport avec l'énergie du courant.

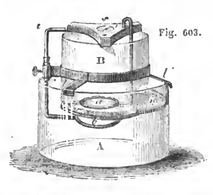


Fig. 603.

Analyse et essais des alliages d'or.

§ 1165. On peut faire l'analyse des alliages d'or et de cuivre en les coupellant avec du plomb, et opérant d'ailleurs exactement de la même manière que pour la coupellation des alliages d'argent et de cuivre. Si l'alliage ne renferme pas d'argent, le poids du bouton de retour représente à peu près exactement la quantité d'or pur qui existe dans l'alliage; mais, si l'alliage renferme une certaine proportion d'argent, ce qui arrive fréquemment, l'argent reste allié à l'or à la fin de la coupellation. Cependant, dans cette coupellation directe, il y a des surcharges et des pertes qui s'élèvent quelquefois jusqu'à 3 millièmes. Lorsque la température de la moufle est très-élevée, il y a une petite perte provenant d'un peu d'or absorbé par la coupelle; lorsque la température est trop basse, l'or retient un peu de cuivre et de plomb. L'or éprouve moins de perte par volatilisation que l'argent.

Pour déterminer exactement la quantité d'or qui se trouve dans un alliage ternaire d'or, d'argent et de cuivre, on le coupelle à une température modérée avec une certaine quantité d'argent et de plomb. On obtient ainsi un alliage d'argent et d'or, que l'on traite par un excès d'acide azotique qui dissout l'argent et laisse l'or à l'état de pureté. Mais, pour que cette analyse donne des résultats exacts et s'exécute facilement, il faut qu'il y ait un certain rapport entre les quantités d'or et d'argent. Si l'argent est en quantité trop faible, l'acide azotique ne l'attaque pas complétement; si, au contraire, l'argent est en quantité trop grande, l'argent et le cuivre se dissolvent entièrement, mais l'or se sépare sous forme pulvérulente, et il est difficile de le recueillir sans perte. L'expérience a montré que les conditions les plus favorables à cette analyse, appelée ordinairement le *départ*, consistent à amener l'alliage à contenir $\frac{1}{4}$ d'or et $\frac{3}{4}$ d'argent. L'attaque de l'alliage est alors complète, bien que l'or séparé conserve la forme de l'alliage primitif et ne se divise pas, si l'on opère avec les soins convenables. L'opération qui a pour but de produire cet alliage a reçu le nom d'*inquartation*.

La proportion de plomb qu'il faut ajouter à l'alliage varie avec le titre de l'alliage. Ces proportions sont indiquées dans le tableau suivant :

Titres de l'or allié au cuivre.	Quantités de plomb nécessaires pour enlever complétement le cuivre par coupellation.
1000 millièmes	1 partie.
900	10 »
800	16 »
700	22 »
600	24 »
500	26 »
400 300 200 100	34 »

Supposons que l'on ait à déterminer le titre d'une monnaie d'or, le titre légal de l'alliage, que l'on peut regarder comme son titre approché, est de $\frac{900}{1000}$. On opère ordinairement sur 0gr.500 d'alliage contenant d'après le titre légal 0gr,450 d'or; il faudra donc ajouter pour l'inquartation 1gr,350 d'argent et 5gr de plomb. Si l'on opérait sur un alliage dont le titre fût complétement inconnu, il faudrait le déterminer approximativement par l'*essai au touchau* que nous décrirons tout à l'heure, et l'on opérerait ensuite comme à l'ordinaire.

On place d'abord le plomb dans la coupelle chauffée, et, quand le métal est bien fondu, on introduit le mélange d'or et d'argent après l'avoir pesé et enveloppé dans un peu de papier. On laisse la coupellation marcher comme à l'ordinaire; cette coupellation exige moins de précautions que celle des monnaies d'argent, parce que l'argent allié à l'or n'est pas exposé à rocher; il est bon, néanmoins, de retirer la coupelle immédiatement après l'éclair, pour éviter les pertes par volatilisation. Quand le bouton est refroidi, on l'enlève, on l'aplatit au marteau sur un tas d'acier, on le recuit ensuite pendant quelques instants, puis on le lamine entre des cylindres. La lame obtenue est roulée en spirale; on en forme une espèce de cornet que l'on soumet à l'action de l'acide azotique dans un petit matras d'essayeur (fig. 604) dans lequel on verse 30 grammes d'acide azotique à 22° Baumé, que l'on fait bouillir pendant 20 minutes. On décante ensuite l'acide, et on le remplace par 30 grammes d'acide azotique plus concentré et marquant 32°. On fait bouillir encore pendant 10 minutes; après quoi, on décante l'acide et on lave, à plusieurs reprises, l'or qui a conservé la forme de l'alliage. On remplit le matras complétement d'eau, puis, bouchant son ouverture avec le pouce, on le retourne; le

Fig. 604.

cornet d'or tombe lentement dans la colonne liquide, sans se désagréger; on le reçoit dans un petit creuset de terre; on décante l'eau, et on porte le creuset au rouge dans la moufle.

Il est essentiel de ne pas attaquer immédiatement l'alliage par de l'acide trop concentré, parce que l'or pourrait se diviser. Quand l'attaque a été faite avec les soins que nous avons indiqués, l'or reste sous une forme spongieuse, brune, très-friable, qui présente à peu près le même volume que l'alliage primitif; mais il subit un retrait considérable quand on le chauffe dans le petit creuset, il acquiert de la consistance, et prend l'éclat et la couleur de l'or malléable. L'or calciné est pesé exactement, et l'on obtient ainsi le titre de l'alliage, à 1 millième près.

Des essais directs faits sur des alliages connus d'or et d'argent ont montré que l'opération, telle que nous venons de la décrire, et exécutée avec les soins convenables, ne peut donner que les erreurs suivantes :

Titres vrais de l'alliage.	Titres trouvés.	Différences.
900	900,25	+0,25
800	800,50	+0,50
700	700,00	0,00
600	600,00	0,00
500	499,50	—0,50
400	399,50	—0,50
300	299,50	—0,50
200	199,50	—0,50
100	90,50	—0,50

Essais au touchau.

§ 1166. Le procédé d'essai que nous venons de décrire ne peut pas s'appliquer à la petite bijouterie, car il faudrait détruire la pièce pour la soumettre à l'essai. On se contente, pour la bijouterie d'or, de la soumettre à des épreuves qui ne l'altèrent pas d'une manière sensible et qui permettent réellement à un essayeur expérimenté de déterminer son titre à un centième près. Ce mode d'essai porte le nom d'*essai au touchau*. Il consiste à frotter l'objet contre une pierre noire très-dure, sur laquelle il laisse des traces; l'essayeur juge approximativement du titre de l'alliage d'après la couleur de ces traces, et d'après la manière dont elles se comportent quand on les mouille avec de l'acide azotique à la densité de 1,34 mêlé de

2 pour 100 d'acide chlorhydrique. La pierre noire, que l'on appelle *pierre de touche*, est une espèce de quartz coloré par un peu de bitume; elle provenait anciennement de la Lydie, où on la trouve sous forme de cailloux roulés; mais on en rencontre aussi en Bohême, en Saxe et en Silésie. Les conditions essentielles, auxquelles une bonne pierre de touche doit satisfaire, sont : une coloration noire intense, afin que les traces d'or se distinguent facilement, l'inaltérabilité par les acides, une dureté et une légère rugosité qui entament suffisamment la pièce d'or.

L'essayeur est pourvu d'une série de petites lames formées par des alliages d'or et de cuivre, dont les titres lui sont exactement connus. Ces petites lames, nommées *touchaux*, lui servent pour comparer les traces qu'elles laissent sur la pierre de touche, avant et après l'action de l'acide, avec celles des alliages soumis à l'esssai.

On ne doit pas tenir compte des premières traces que l'objet laisse sur la pierre de touche; données par la couche superficielle, elles sont toujours à un titre plus élevé, parce que la surface a été amenée à l'état d'or pur par la mise en couleur; on doit donc faire plusieurs traces et n'examiner que les dernières. Immédiatement à côté de celles-ci on fait de nouvelles traces avec les touchaux dont la composition est supposée se rapprocher le plus de celle de l'objet, on passe dessus une tige de verre que l'on a plongée dans l'acide, et l'on examine la couleur que prend l'acide sur chacune des traces, et la manière dont celles-ci sont attaquées.

PLATINE.

Équivalent = 1232,0.

§ 1167. Le platine n'a été importé en Europe que vers le milieu du dernier siècle ; il était connu depuis longtemps en Amérique sous le nom espagnol *platina*, qui signifie *petit argent;* mais il était sans usage parce qu'on ne savait pas le travailler. Le platine du commerce, à l'état d'objets confectionnés, est presque pur ; il ne renferme ordinairement qu'un peu d'iridium qui augmente sa dureté, mais diminue sa malléabilité. Pour obtenir du platine entièrement pur, on dissout le platine du commerce dans l'eau régale ; on opère ordinairement dans les laboratoires sur des objets de platine hors de service, par exemple sur de vieux creusets. On filtre la dissolution et on y verse du chlorure de potassium, qui donne un abondant précipité cristallin jaune de chlorure double de platine et de potassium, très-peu soluble dans l'eau, mais ordinairement mêlé d'une petite quantité de chlorure double d'iridium et de potassium. On mélange le précipité avec du carbonate de potasse, et on le chauffe au rouge dans un creuset de terre. Le chlorure de platine abandonne son chlore au potassium du carbonate de potasse, le platine reste isolé, et il se dégage de l'oxygène et de l'acide carbonique. Le chlorure double d'iridium est également décomposé, mais l'iridium reste à l'état d'oxyde. On traite la masse calcinée par de l'eau chaude qui dissout les sels alcalins ; puis on attaque le résidu par de l'eau régale affaiblie qui ne dissout que le platine et laisse l'oxyde d'iridium. On verse du sel ammoniac dans la dissolution de chorure de platine ; il se forme un précipité cristallin jaune de chlorure double de platine et d'ammoniaque $PtCl^2 + AzH^3.HCl$, que l'on calcine au rouge après l'avoir bien lavé ; il reste une masse spongieuse de platine, que l'on appelle *éponge* ou *mousse de platine*.

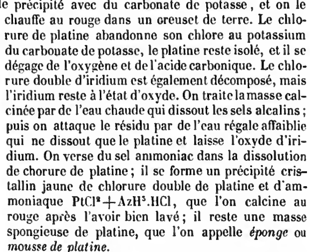


Fig. 605.

Pour amener l'éponge de platine à l'état de platine malléable, on l'introduit dans un cylindre en laiton *efgh* (fig. 605), s'adaptant par le bas dans une capsule d'acier *abcd*. Un piston d'acier *ik* s'engage dans le cylindre. Lorsque le cylindre est à moitié rempli d'éponge de platine, on in-

troduit le piston et on frappe dessus à coups de marteau, d'abord faiblement, puis plus fort. L'éponge de platine se réduit à un volume beaucoup plus petit, et, au bout de quelque temps, on retire du cylindre un disque de métal assez fortement agrégé. On chauffe ce disque au blanc dans une moufle, et on le frappe à coups de marteau sur un tas d'acier. En répétant ces opérations plusieurs fois, on obtient une plaque de platine parfaitement malléable, et que l'on peut réduire en lame à l'aide d'un petit laminoir.

§ 1168. Le platine résiste sans se fondre aux plus hautes températures du feu de forge; mais il fond au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, ou entre les charbons qui terminent les conducteurs d'une forte pile; on peut ainsi fondre en quelques instants de petites masses de platine pesant plusieurs grammes. Le platine jouit de la propriété de se laisser forger et souder sur lui-même à la chaleur blanche; nous venons de voir comment on utilisait cette propriété pour transformer l'éponge de platine en platine malléable.

Le platine a une couleur d'un blanc gris, il peut prendre un grand éclat. Il jouit d'une grande malléabilité lorsqu'il est pur, mais il suffit de la présence d'une très-petite quantité de matière étrangère pour altérer profondément cette propriété. La ténacité du platine pur ne le cède guère à celle du fer, mais le platine du commerce, qui renferme toujours de petites quantités d'iridium, présente une ténacité beaucoup moindre, car un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt souvent sous une charge de 125 kilogrammes. La densité du platine martelé ou laminé est de 21,5.

Le platine ne s'oxyde à l'air à aucune température. Il n'est attaqué que par un petit nombre d'acides. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentré sont sans action sur lui. L'acide azotique ne l'attaque pas non plus; cependant cet acide peut dissoudre ce métal, lorsque celui-ci est allié à une quantité suffisante d'argent. L'eau régale est le véritable dissolvant du platine.

Le platine est attaqué à la chaleur rouge par la potasse, la soude et surtout la lithine; il n'est pas altéré par les carbonates alcalins. Un mélange d'azotate de potasse et de potasse l'attaque beaucoup plus facilement que la potasse pure. Le platine laminé n'est attaqué, qu'à la longue, par le soufre, le phosphore et l'arsenic; mais l'éponge de platine se combine assez facilement avec ces métalloïdes, et il en résulte des combinaisons fusibles et très-cassantes. Un mélange de silice et de charbon attaque le platine; c'est la cause la plus ordinaire de destruction des creusets de platine qu'on chauffe fréquemment dans des feux de charbon. La surface des creusets devient rugueuse et le métal devient cassant. Pour conser-

ver longtemps les creusets de platine, il faut éviter de les chauffer au contact du charbon; on les place dans des creusets de terre au fond desquels on met un peu de chaux vive ou de magnésie.

§ 1169. Le platine métallique peut aussi être obtenu sous forme de précipité chimique très-divisé, qu'on appelle *noir de platine*. il jouit alors de propriétés remarquables sur lesquelles nous devons insister. On obtient le noir de platine en réduisant le platine en dissolution par une matière organique facilement combustible. Ordinairement, on fait bouillir une dissolution de chlorure de platine $PtCl^2$ avec du carbonate de soude et du sucre; il se forme du chlorure de sodium, le platine se précipite à l'état métallique, et l'oxygène abandonné par la soude décompose une partie du sucre qu'il transforme en eau et en acide carbonique. Il faut avoir soin d'agiter fréquemment le ballon dans lequel se fait l'opération, pour que le platine précipité ne s'attache pas aux parois. On recueille le précipité sur un filtre, et on le sèche entre plusieurs doubles de papier joseph.

On prépare également le noir de platine en dissolvant du protochlorure de platine, PtCl, dans une dissolution concentrée de potasse, faisant bouillir la liqueur, puis y projetant peu à peu de l'alcool. Il se fait une effervescence très-vive d'acide carbonique, et le platine se précipite. Enfin, on prépare quelquefois le noir de platine, en décomposant à chaud le sulfate de platine par l'alcool.

Le platine métallique très-divisé jouit de la propriété de condenser les gaz en très-grandes quantités. Ainsi, le noir de platine qui a séjourné dans une atmosphère de gaz oxygène, a condensé plusieurs centaines de fois son volume de ce gaz, et produit des phénomènes de combustion très-intense. Si l'on projette, par exemple, une goutte d'alcool absolu sur du noir de platine ainsi chargé d'oxygène, il y a inflammation, et toute la matière devient incandescente. Si l'on place une capsule renfermant du noir de platine sous une cloche remplie d'air et dont les parois sont mouillées d'alcool, les vapeurs d'alcool subissent une oxydation lente qui les transforme en acide acétique. Les noirs de platine, préparés par les divers procédés que nous venons d'indiquer, ne présentent pas tous cette propriété au même degré; celui que l'on obtient en décomposant le sulfate de platine par l'alcool est le plus actif. On peut mesurer cette action de la manière suivante : on fait passer, au haut d'une cloche divisée pleine de mercure, une petite quantité d'une dissolution d'acide formique (acide organique qui se transforme très-facilement en eau et en acide carbonique par les actions oxydantes), puis on introduit dans cette cloche un poids déterminé de

noir de platine enveloppé avec un peu de papier joseph. Le dégagement d'acide carbonique commence aussitôt, et s'arrête au bout de quelques minutes. En déterminant le volume du gaz dégagé, on a la mesure de la quantité d'oxygène condensé par le noir de platine.

Cette propriété du noir de platine se retrouve encore, quoique à un degré moindre, dans l'éponge de platine, et même dans le platine laminé. Ainsi, nous avons vu (§ 74) que, si l'on projette un fragment d'éponge de platine dans une cloche renfermant un mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène, l'explosion a lieu immédiatement; de même, si l'on projette un courant de gaz hydrogène sur de l'éponge de platine plongée dans l'air, le jet d'hydrogène prend feu. On a même construit d'après ce principe des briquets à gaz hydrogène.

Le platine laminé ne présente pas ces propriétés à la température ordinaire, mais il les manifeste lorsqu'il est chauffé à 200° environ. Si l'on place, au-dessus de la mèche d'une lampe à alcool, une spirale en fil de platine (fig. 606), qu'on allume cette lampe de façon à chauffer la spirale au rouge, qu'on éteigne la flamme en soufflant vivement dessus, en évitant toutefois de diriger le courant d'air sur la spirale qui serait alors trop fortement refroidie, celle-ci reste indéfiniment incandescente. La vapeur d'alcool qui se dégage de la mèche brûle alors au contact de la spirale de platine, et développe assez de chaleur pour en maintenir l'incandescence. Cette expérience réussit mieux en ajoutant à l'alcool un peu d'éther; on lui donne le nom d'*expérience de la lampe sans flamme de Davy*. De même, si l'on verse un peu d'éther au fond d'un verre à pied (fig. 607) et qu'on y plonge une spirale de fil de platine, préalablement chauffée au rouge, et attachée à un couvercle en carton qui bouche incomplétement l'orifice du verre, cette spirale reste incandescente pendant très-longtemps. Les vapeurs d'alcool et d'éther n'éprouvent dans ces expériences qu'une combustion incomplète; il se forme des substances volatiles, d'une odeur acide et suffocante, que nous étudierons plus tard et qui sont dues à cette combustion incomplète.

Fig. 606.



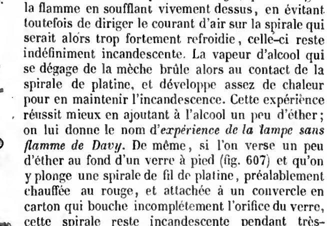


Fig. 607.

Le deutoxyde d'azote et l'ammoniaque, mêlés à du gaz oxygène, se changent, au contact de la mousse de platine, en acide azotique. Les combinaisons de l'azote et de l'oxygène se changent, au contraire, en ammoniaque, au contact de l'éponge de platine dans une

atmosphère d'hydrogène. Pour que ces expériences réussissent, il est convenable de chauffer la mousse de platine à une température de 150 à 200°, dans un tube de verre que l'on fait traverser par le mélange gazeux.

L'éponge de platine perd cette propriété au bout de quelque temps; mais, pour la lui rendre, il suffit de la chauffer pendant quelques instants avec de l'acide azotique, et de la calciner ensuite au rouge sombre. Le noir de platine cesse également d'être actif après quelque temps; on lui rend ce caractère en le faisant chauffer avec de l'acide azotique, le lavant avec de l'eau, et le séchant à une douce chaleur.

COMBINAISONS DU PLATINE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 1170. Le platine ne se combine directement avec l'oxygène qu'à la chaleur rouge, et sous l'influence des alcalis caustiques. On connaît deux oxydes de platine :

Le protoxyde, PtO,
Et le bioxyde, PtO^2.

Ces deux oxydes sont des bases faibles; chacun d'eux forme une série de sels avec les acides énergiques. Ils se décomposent facilement par la chaleur et laissent du platine métallique.

On prépare le *protoxyde de platine*, PtO, en décomposant le protochlorure de platine, $PtCl$, par une dissolution de potasse caustique. Il reste une poudre noire, qui est de l'hydrate de protoxyde de platine. Cet hydrate se dissout dans une dissolution concentrée de potasse, qu'il colore en brun. Chauffé, il abandonne d'abord de l'eau, puis son oxygène. L'hydrate de protoxyde de platine se dissout dans les acides et donne des dissolutions d'un brun foncé, qui ne sont pas précipitées par le sel ammoniac.

On obtient le *bioxyde de platine*, PtO^2, en ajoutant à de l'azotate de platine la moitié de la potasse qui serait nécessaire pour décomposer ce sel d'un manière complète; il se forme un précipité brun volumineux, qui est de l'hydrate de bioxyde de platine PtO^2+2HO. Si l'on ajoutait une plus grande quantité d'alcali, le précipité renfermerait de la potasse en combinaison. Mais il est plus facile de préparer cet oxyde de la manière suivante : on verse dans une dissolution de perchlorure de platine, $PtCl^2$, un grand excès de potasse caustique; il se forme d'abord un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium; mais ce précipité se redissout si l'on fait chauffer la liqueur. Le platine existe alors dans la dissolution à l'état

de platinate de potasse. On sursature la liqueur par de l'acide acétique, et il se précipite de l'oxyde de platine hydraté. L'hydrate perd son eau à une température modérée et devient noir. Chauffé davantage, il abandonne son oxygène. L'hydrate de bioxyde de platine se dissout dans les acides, et donne des dissolutions d'un jaune orangé; l'oxyde calciné ne se dissout pas. L'hydrate se dissout aussi très-facilement dans une dissolution concentrée de potasse caustique; la liqueur, évaporée, laisse déposer des cristaux de platinate de potasse. On obtient également du platinate de potasse insoluble en mêlant du chlorure double de platine et de potassium avec une dissolution concentrée de potasse desséchant la matière et la chauffant jusqu'à fusion de l'alcali. En reprenant par l'eau, on dissout les sels alcalins, et il reste une masse brune de platinate de potasse, qui, traitée par l'acide acétique, laisse du bioxyde de platine hydraté

Si l'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution de sulfate de platine, on obtient un précipité brun, qui est un sel double basique Si l'on fait digérer ce précipité pendant quelque temps avec une dissolution faible de soude caustique, on obtient une matière qui détone vivement lorsqu'on la chauffe jusque vers 210°. On regarde ce composé fulminant comme une combinaison de bioxyde de platine et d'ammoniaque. Il ne détone pas par la percussion.

Sels formés par le protoxyde de platine.

§ 1171. Ces sels présentent peu d'intérêt et ont été très-peu étudiés jusqu'ici. Ils forment des dissolutions brunes qui ne cristallisent pas. La potasse ne les précipite pas quand leurs dissolutions sont suffisamment étendues. Les carbonates alcalins donnent un precipité brun qui reste en suspension dans la liqueur. L'hydrogène sulfuré et les sulfhydrates les précipitent en noir.

On n'a obtenu jusqu'ici, à l'état cristallisé, que l'*oxalate de protoxyde de platine*. Pour le préparer on fait chauffer de l'hydrate de bioxyde de platine avec une dissolution d'acide oxalique; le bioxyde est ramené à l'état de protoxyde qui se dissout dans l'excès d'acide oxalique, et il se dégage de l'acide carbonique. La liqueur, évaporée, laisse déposer de l'oxalate de protoxyde de platine en petites aiguilles d'un rouge cuivreux.

Sels formés par le bioxyde de platine.

§ 1172. Les sels de bioxyde de platine sont d'un jaune orangé. La potasse caustique les précipite en brun ; le précipité est du platinate de potasse qui se dissout dans un excès de potasse caustique. L'hy-

drogène sulfuré et les sulfhydrates alcalins donnent des précipités noirs qui se dissolvent dans un grand excès de sulfhydrate. Tous ces sels se décomposent par la chaleur et laissent du platine métallique. Le fer et le zinc décomposent leurs dissolutions et en précipitent du platine métallique sous forme d'une poudre noire. Le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque donnent, dans les dissolutions des sels de bioxyde de platine, des précipités cristallins jaunes qui sont des chlorures doubles $PtCl^2+KCl$, $PtCl^2+AzH^3.HCl$. Ces chlorures doubles sont très-peu solubles dans l'eau, et à peu près insolubles lorsqu'on ajoute à l'eau une certaine quantité d'alcool. Le chlorure double ammoniacal donne, par la calcination, de l'éponge de platine. Le chlorure double de platine et de potassium se décompose par la chaleur en platine métallique et chlorure de potassium; la matière, traitée par l'eau, laisse du platine pur.

Le bichlorure de platine est la dissolution de platine exclusivement employée dans les laboratoires. Cette dissolution présente quelques réactions particulières qu'il convient d'indiquer ici. La potasse et l'ammoniaque, leurs carbonates, et en général tous les sels de potasse et d'ammoniaque, précipitent le platine à l'état de chlorures doubles; tandis que la soude et les sels de soude ne forment pas de précipités.

Sulfate de bioxyde de platine

§ 1173. La manière la plus commode de préparer le sulfate de bioxyde de platine consiste à attaquer, par de l'acide azotique fumant, du sulfure de platine obtenu en précipitant le chlorure de platine par le sulfhydrate d'ammoniaque, et à évaporer avec quelques gouttes d'acide sulfurique pour chasser les dernières parties d'acide azotique. Il reste une masse d'un brun foncé qui se dissout dans l'eau en donnant une liqueur brune.

Azotate de bioxyde de platine.

§ 1174. On prépare l'azotate de bioxyde de platine en versant, avec précaution, de l'azotate d'argent dans une dissolution de bichlorure de platine jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; le chlore se précipite à l'état de chlorure d'argent, et la liqueur renferme de l'azotate de platine, que l'on parvient difficilement à faire cristalliser. On peut obtenir également ce sel en dissolvant l'hydrate de bioxyde de platine dans l'acide azotique.

COMBINAISON DU PLATINE AVEC LE SOUFRE.

§ 1175. Le platine se combine directement avec le soufre lorsqu'on chauffe au rouge au milieu de la vapeur de soufre du platine très-divisé. On obtient un produit plus pur en chauffant dans un creuset un mélange à parties égales de chlorure de platine ammoniacal et de soufre, jusqu'à ce que le chlorhydrate d'ammoniaque et le soufre en excès se soient vaporisés. Le sulfure que l'on obtient ainsi correspond au protoxyde; il forme une masse grise, très-cassante.

Le sulfure de platine correspondant au bioxyde ne peut se préparer que par voie humide; on l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de chlorure double de platine et de sodium. Ce sulfure est un sulfacide qui se combine avec les sulfures alcalins.

COMBINAISONS DU PLATINE AVEC LE CHLORE.

§ 1176. On connaît deux combinaisons du platine avec le chlore, elles correspondent aux deux oxydes. On obtient le *protochlorure*, PtCl, en chauffant le bichlorure de platine desséché, $PtCl^2$, dans un bain d'huile que l'on porte lentement jusqu'à 200°, et qu'on maintient à cette température tant qu'il se dégage du chlore. Le bichlorure abandonne ainsi la moitié de son chlore et se transforme en une poudre vert foncé, qui est un protochlorure de platine. On obtient également le protochlorure de platine sous forme d'un précipité gris verdâtre, en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux à travers une dissolution de bichlorure de platine ne renfermant pas un excès d'acide; il se forme en même temps des acides sulfurique et chlorhydrique. Le protochlorure de platine est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique. Si l'on ajoute à cette dissolution du sel ammoniac ou du chlorure de potassium, il ne se forme pas de précipité; mais, en évaporant la liqueur, on obtient de beaux cristaux de chlorures doubles, dont les formules sont $PtCl+KCl$ et $PtCl+AzH^3.HCl$.

Le *bichlorure de platine* se prépare en dissolvant le platine dans l'eau régale: on évapore la liqueur à une chaleur modérée pour chasser l'excès d'acide, et l'on reprend par l'eau. La dissolution du bichlorure de platine est d'un jaune légèrement brun; elle est plus foncée quand elle renferme un peu de protochlorure de platine. Le bichlorure de platine ne cristallise pas; il reste, après l'évaporation, sous

forme d'une masse brune déliquescente; il se dissout facilement dans l'alcool. Le bichlorure de platine se combine avec un grand nombre de chlorures métalliques. Le chlorure double de platine et de potassium, et le chlorure double de platine et d'ammoniaque présentent un intérêt tout particulier dans les analyses chimiques, parce qu'ils sont très-peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Nous avons déjà mentionné ces composés à l'occasion du dosage de potassium (§527). Si l'on dissout ces chlorures doubles dans une grande quantité d'eau chaude, et qu'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée, les chlorures doubles cristallisent en octaèdres réguliers très-nets et d'un jaune orangé. Nous avons déjà dit que leurs formules sont $PtCl^2 + KCl$ et $PtCl^2 + AzH^3.HCl$. Le chlorure de sodium forme avec le chlorure de platine un chlorure double analogue; mais ce composé est très-soluble dans l'eau et même dans l'alcool. Sa dissolution évaporée donne de beaux cristaux jaunes qui ont pour formule $PtCl^2 + NaCl + 6HO$.

Si l'on mélange intimement un de ces chlorures doubles alcalins avec 2 ou 4 fois son poids de chlorure alcalin, et qu'on chauffe la matière lentement dans un creuset, le platine métallique se sépare et forme des lamelles cristallines brillantes que l'on isole en dissolvant le chlorure alcalin par l'eau.

§ 1177. Si l'on verse, peu à peu, dans l'ammoniaque caustique, une dissolution de protochlorure de platine dissous à la faveur d'un excès d'acide chlorhydrique, il se dépose des petites aiguilles vertes qui ont pour formule $PtCl.AzH^3$. On donne à ce corps le nom de *protochlorure de platine ammoniacal* La manière la plus simple de le préparer consiste à faire passer un courant de gaz acide sulfureux dans une dissolution bouillante de bichlorure de platine renfermant un excès d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus par le sel ammoniac; le bichlorure de platine se change ainsi en protochlorure. On verse alors de l'ammoniaque, et la dissolution, en refroidissant, dépose le protochlorure de platine ammoniacal. Ce composé est remarquable par sa grande stabilité; il est à peine attaqué par les acides les plus énergiques, et ce n'est qu'en le chauffant pendant longtemps avec ces acides qu'on parvient à lui enlever l'ammoniaque.

Le protochlorure de platine ammoniacal se dissout dans une dissolution chaude de sulfate ou d'azotate d'ammoniaque, et il se dépose de nouveau, par le refroidissement, en petits cristaux jaunes qui paraissent être une modification isomérique du produit primitif. Le protochlorure de platine ammoniacal se décompose à une température de 300°, et laisse du platine métallique.

§ 1178. Si on laisse digérer pendant quelque temps le protochlorure de platine ammoniacal dans une dissolution concentrée d'ammoniaque, on obtient un composé d'un blanc jaunâtre, qui se dissout dans la liqueur chaude et se dépose ensuite, pendant le refroidissement, en gros cristaux prismatiques. La formule de ce composé est $PtCl.Az^2H^6+HO$. En versant de l'azotate d'argent dans une dissolution chaude de ce corps, le chlore est précipité complétement à l'état de chlorure d'argent, et la liqueur évaporée abandonne un sel cristallisé blanc qui a pour formule $(PtO.Az^2H^6).AzO^5$. Si l'on remplace l'azotate d'argent par le sulfate, le chlore se précipite encore à l'état de chlorure d'argent, et la liqueur évaporée laisse déposer un second sel cristallisé qui a pour formule $(PtO.Az^2H^6).SO^3$. Le composé $(PtO.Az^2H^6)$ est donc une véritable base, qui forme des sels cristallisables avec les acides. On peut même obtenir cette base à l'état isolé; il suffit de verser de l'eau de baryte dans la dissolution du sulfate $(PtO.Az^2H^6).SO^3$, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; l'acide sulfurique se précipite à l'état de sulfate de baryte, et il reste une liqueur exerçant une réaction fortement alcaline sur les réactifs colorés, et qui, évaporée sous le récipient de la machine pneumatique, laisse déposer des aiguilles blanches cristallines dont la formule est $(PtO.Az^2H^6).HO$. Cette base, que nous appellerons *oxyde biammonio-platinique*, se combine directement avec les acides, même avec l'acide carbonique, et elle est assez puissante pour chasser l'ammoniaque de ses combinaisons salines.

On a obtenu à l'état cristallisé les combinaisons suivantes :

Base hydratée.........	$(PtO.Az^2H^6).HO$
Sulfate...............	$(PtO.Az^2H^6).SO^3$
Azotate..............	$(PtO.Az^2H^6).AzO^5$
Carbonate neutre.......	$(PtO.Az^2H^6).CO^2+HO$
Sesquicarbonate.......	$2(PtO.Az^2H^6).3CO^2+HO$
Bicarbonate...........	$(PtO.Az^2H^6).CO^2+HO$
Chlorure.............	$(PtCl.Az^2H^6)$
Brômure.........	$(PtBr.Az^2H^6)$
Iodure...............	$(PtIo.Az^2H^6)$.

§ 1179. Lorsqu'on chauffe la base $(PtO.Az^2H^6).HO$ jusqu'à 110°, elle perd 1 éq. d'eau et 1 éq. d'ammoniaque, et se transforme en un nouveau composé insoluble dans l'eau, qui a pour formule $(PtO.AzH^3)$. Ce corps, auquel nous donnerons le nom d'*oxyde protoammonio-platinique*, jouit encore à un très-haut degré des propriétés basiques; il se combine directement avec les acides, et donne la série suivante de produits :

Base anhydre..........	$(PtO.AzH^3)$
Azotate..............	$(PtO.AzH^3).AzO^5$
Sulfate..............	$(PtO.AzH^3).SO^3+HO$
Chlorure (isomère du protochlorure de platine ammoniacal)........	$(PtCl.AzH^3)$
Iodure..............	$(PtIo.AzH^3)$
Cyanure.............	$(PtCy.AzH^3)$.

Les sels de l'oxyde protoammonio-platinique se transforment facilement en sels de l'oxyde biammonio-platinique. Il suffit de les dissoudre dans un excès d'ammoniaque caustique; ils reprennent alors 1 éq. d'ammoniaque et reproduisent les sels de l'oxyde biammonio platinique. Réciproquement, les sels de l'oxyde biammonio-platinique se changent facilement par la chaleur en sels de l'oxyde protoammonio-platinique, en perdant 1 éq. d'ammoniaque.

§ 1180. Les deux séries de sels que nous venons de décrire ne sont pas les seules que l'on ait obtenues à l'aide du protochlorure de platine ammoniacal. Si l'on fait bouillir le chlorure $(PtCl.Az^2H^6)$ de la série biammonio-platinique avec de l'acide azotique faible, il se dégage des vapeurs rutilantes, et, par le refroidissement, il se dépose une substance qui a pour formule $(PtCl.Az^2H^6)O.AzO^5$. On peut la regarder comme l'azotate d'une *troisième base* représentée par la formule $(PtCl.Az^2H^6)O$.

Si l'on fait bouillir le protochlorure de platine ammoniacal avec un grand excès d'acide azotique, on obtient une liqueur qui laisse déposer successivement, par évaporation, deux composés cristallisables : le premier a pour formule $(Pt^2ClO^3.Az^4H^{12}).2AzO^5$, il forme de petites aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau, et qui déflagrent quand on les chauffe. Ce composé renferme une *quatrième base*, dont la formule très-complexe est $(Pt^2ClO^3.Az^4H^{12})$. On a obtenu cette base combinée avec les acides carbonique, oxalique, phosphorique et chrômique. Ces sels cristallisent facilement parce qu'ils sont peu solubles dans l'eau.

Le second composé, qui reste dans les eaux mères, a pour formule $(PtCl^2O^4.Az^4H^{12}).2AzO^5$. C'est un azotate d'une *cinquième base* $(PtCl^2O^4.Az^4H^{12})$.

COMBINAISON DU PLATINE AVEC LE CYANOGÈNE.

§ 1181. Si l'on chauffe un mélange intime de platine divisé et de cyanoferrure de potassium dans un creuset de terre, jusqu'à la chaleur du rouge sombre, et qu'on traite ensuite par l'eau la masse

refroidie, on obtient une dissolution, qui abandonne d'abord des cristaux de cyanoferrure de potassium non décomposé, mais qui laisse ensuite déposer, après une nouvelle évaporation, un cyanure double de platine et de potassium. On purifie ce corps par une seconde cristallisation, et on l'obtient alors sous forme de beaux cristaux. La formule de ce cyanure double est $KCy + PtCy + 3HO$. Ses dissolutions précipitent un grand nombre de sels métalliques ; dans ces précipités, le potassium du composé précédent est remplacé par 1 éq. du métal dont le sel produit la précipitation.

Dosage du platine; sa séparation des métaux précédemment étudiés.

§ 1182. La platine se dose à l'état métallique ou à l'état de chlorure double ammoniacal desséché. Lorsque le platine existe dans une liqueur à l'état de bichlorure, on rapproche beaucoup la liqueur par évaporation, puis on y ajoute le double de son volume d'alcool. On verse dans la dissolution du chlorhydrate d'ammoniaque, qui précipite complétement le platine à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniaque. On lave le précipité avec de l'alcool; et on le dessèche sous le récipient de la machine pneumatique. On déduit le poids du platine de celui de ce chlorure double, qui renferme 44,23 de platine métallique pour 100. On peut aussi calciner le chlorure double ammoniacal dans un creuset fermé; il se dégage du sel ammoniac, et il reste du platine métallique que l'on pèse. Mais cette décomposition par la chaleur demande à être faite avec les plus grandes précautions, parce qu'il est difficile d'éviter qu'il n'y ait quelques parcelles de platine entraînées par les vapeurs qui se dégagent. On peut aussi précipiter le platine à l'état de chlorure double de platine et de potassium en prenant les mêmes précautions que pour la précipitation par le sel ammoniac. En décomposant le chlorure double potassique par la chaleur, on a moins à craindre qu'il n'y ait du platine entraîné par les gaz; mais, comme le platine reste mêlé avec du chlorure de potassium, on est obligé de traiter le résidu plusieurs fois par l'eau pour dissoudre le chlorure alcalin.

§ 1183. Pour séparer le platine des métaux que nous avons étudiés jusqu'ici, on se fonde, tantôt sur l'insolubilité du platine métallique dans tous les acides excepté dans l'eau régale et dans les mélanges acides qui peuvent dégager du chlore, tantôt sur la précipitation du platine par l'hydrogène sulfuré, même dans les liqueurs acides, tantôt enfin sur sa précipitation complète par le chlorure de

potassium et par le chlorhydrate d'ammoniaque. Mais il est important de remarquer que le platine, allié avec une proportion considérable d'un métal attaquable par l'acide azotique, se dissout lui-même dans cet acide ; de sorte qu'il ne faut admettre comme insoluble dans l'acide azotique que le platine isolé.

EXTRACTION DU PLATINE.

§ 1184. Le platine se trouve à l'état natif dans des sables d'alluvion, semblables à ceux dans lesquels on trouve l'or; ces sables se rencontrent en général dans des vallées ouvertes, au milieu des roches serpentineuses. Les principaux gisements de platine existent en Colombie, dans le Brésil et dans les monts Ourals en Sibérie. Le platine est disséminé en petits grains au milieu de ces sables ; on en a cependant trouvé des pépites qui pesaient jusqu'à 10 kilogrammes. Les sables platinifères sont soumis à des lavages qui donnent en dernier résultat un sable riche en platine, mais d'une composition très-complexe. Ce sable renferme, en effet, outre le platine, les métaux qui accompagnent constamment ce corps, savoir l'osmium, l'iridium, le palladium, le rhodium, le ruthénium; et, de plus, de l'or, de l'argent, du fer et du cuivre, enfin beaucoup de minéraux lourds, tels que le fer oxydé magnétique, les fers titanés, le fer chrômé, les pyrites, etc.

Lorsque le sable platinifère contient une quantité un peu notable d'or, on extrait préalablement ce métal par l'amalgamation. Le minerai, purifié aussi complétement que possible par les moyens mécaniques, est attaqué, dans des ballons en verre chauffés au bain de sable, par de l'eau régale renfermant un excès d'acide chlorhydrique ; mais on ajoute un peu d'eau, afin qu'il se dissolve le moins possible d'iridium, qui rend le platine cassant. On renouvelle plusieurs fois l'eau régale jusqu'à ce que le platine se soit complétement dissous. Il est nécessaire que cette opération se fasse sous une cheminée qui tire bien, afin d'enlever très-complétement les vapeurs qui se dégagent et qui exercent une action très-délétère sur les organes, par la présence de l'acide osmique. On décante la dissolution de platine après qu'elle s'est éclaircie par le repos, et l'on y verse une dissolution concentrée de sel ammoniac, qui précipite le platine presque complétement à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniaque. Comme les eaux mères contiennent encore un peu de platine et une partie des métaux étrangers, on précipite ceux-ci par des lames de fer et de zinc, et l'on obtient un dépôt noir, dont on peut extraire une certaine quantité de platine. A cet effet, on

traite d'abord le dépôt par l'acide chlorhydrique qui dissout des métaux étrangers, puis on attaque le résidu par de l'eau régale très-affaiblie qui dissout facilement le platine divisé, sans dissoudre notablement d'iridium. On verse alors du sel ammoniac, qui précipite du chlorure double de platine et d'ammoniaque.

Le chlorure double de platine et d'ammoniaque est calciné au rouge sombre, et donne du platine en éponge. L'éponge de platine est réduite en poussière entre les mains, puis délayée dans l'eau de manière à former une boue homogène que l'on passe sur un tamis; les parties trop grossières qui restent sur ce tamis sont pulvérisées de nouveau, en évitant toutefois d'employer un corps dur, qui donnerait à certaines parcelles un commencement d'agrégation. Il est essentiel que l'ouvrier mette beaucoup de propreté dans ces diverses opérations, car il suffit de quelques poussières, ou d'un cheveu incorporés dans la boue de platine pour occasionner des défauts très-graves dans le platine forgé. On lave ordinairement la poudre de platine, plusieurs fois, par décantation, pour enlever les poussières étrangères.

La pâte de platine est introduite dans un appareil semblable à celui de la figure 605, mais de dimensions plus grandes, et l'on veille à ce qu'il n'y reste pas de bulles d'air emprisonnées. On comprime d'abord la matière avec un pilon de bois, puis avec un piston métallique. L'eau se sépare du platine; celui-ci prend de plus en plus de cohésion, et l'on achève de le réunir en le comprimant fortement à la presse. On chauffe alors le disque de platine à la chaleur blanche dans un creuset de terre, on le place sur une enclume et on frappe dessus avec un marteau pesant. On le chauffe de nouveau au blanc, et on achève de le forger.

OSMIUM.

Équivalent = 1244,2.

§ 1185. L'osmium, préparé par la calcination du chlorure double d'osmium et d'ammoniaque, est d'un gris métallique ; il ressemble au platine. Lorsqu'il a été réduit par voie humide, il a souvent une teinte bleuâtre. L'osmium est assez malléable pour qu'on ait pu l'obtenir en plaques agrégées ; mais il se réduit en poudre par la percussion. L'osmium ne se fond et ne se volatilise pas à la température du feu de forge ; sa densité est de 10 environ. Ce métal se combine assez facilement avec l'oxygène : lorsqu'il a été réduit par voie humide il absorbe promptement l'oxygène de l'air, surtout sous l'influence de l'eau, et il se change en acide osmique ; chauffé dans de l'oxygène à une température peu élevée, il prend feu, et se transforme en acide osmique qui se sublime. L'acide azotique concentré l'attaque facilement avec dégagement d'abondantes vapeurs rutilantes, et produit de l'acide osmique qui se dissout. L'eau régale le change également en acide osmique. Les alcalis caustiques et les azotates alcalins l'attaquent à la chaleur rouge, l'acide osmique se combine avec les alcalis. De l'osmium pulvérulent, chauffé sur une lame de platine, dans la flamme d'une lampe à alcool, dégage des vapeurs d'acide osmique dont l'odeur pénétrante caractéristique permet de reconnaître la présence de très-petites quantités d'osmium.

COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC L'OXYGÈNE.

§ 1186. L'osmium forme avec l'oxygène un grand nombre de combinaisons ; on en connaît aujourd'hui cinq, qui sont :

Le protoxyde........	OsO
Le sesquioxyde.......	Os^2O^3
Le bioxyde...........	OsO^2
L'acide osmieux......	OsO^3
L'acide osmique....	OsO^4

Les deux composés acides sont les plus importants et les mieux connus.

On prépare le *protoxyde d'osmium*, OsO, en versant de la potasse dans une dissolution de protochlorure double d'osmium et de potassium ; il se forme un précipité vert foncé, qui se dissout dans les

acides en donnant des liqueurs vertes. Cet oxyde est facilement réduit à l'état métallique par les corps avides d'oxygène.

Le *sesquioxyde d'osmium*, Os^2O^3, s'obtient en maintenant pendant quelque temps, à la température de 50°, un mélange d'acide osmique et d'ammoniaque; il se forme un précipité qui est un composé de sesquioxyde d'osmium et d'ammoniaque. Ce composé se dissout dans les acides, et donne des dissolutions jaunes qui ne cristallisent pas.

Si l'on fait passer du chlore sur un mélange d'osmium divisé et de chlorure de potassium, chauffé faiblement dans un tube de verre, on obtient un chlorure double qui a pour formule $OsCl^2+KCl$. Ce chlorure double, traité à chaud par une dissolution de carbonate de potasse, donne un précipité noir de *bioxyde d'osmium*, OsO^2.

L'*acide osmique*, OsO^4, se forme dans beaucoup de circonstances : 1° par le grillage de l'osmium dans l'air, ou mieux dans l'oxygène; 2° en attaquant l'osmium par l'acide azotique; 3° en chauffant au rouge l'osmium métallique avec de l'azotate de potasse, et décomposant l'osmiate de potasse par un acide.

L'acide osmique est une substance blanche qui cristallise en prismes brillants; il répand une odeur très-pénétrante qui rappelle celle du chlorure de soufre; sa vapeur provoque la toux, pique fortement les yeux, et produit une irritation très-vive sur la peau; il faut s'en préserver avec grand soin. L'acide osmique se liquéfie à une température inférieure à 100°, et entre en ébullition au-dessous du rouge sombre. L'eau peut en dissoudre une grande quantité, bien que l'acide sublimé mette beaucoup de temps pour se dissoudre. L'acide osmique se dissout également en forte proportion dans l'alcool et dans l'éther, mais il est réduit au bout de quelque temps par ces liquides, surtout sous l'influence de la lumière solaire. Il est facilement décomposé par les corps avides d'oxygène et par la plupart des substances organiques; il tache en noir la peau et le linge. Le fer, le zinc, l'étain, le cuivre, etc., précipitent de l'osmium métallique de ses dissolutions.

L'acide osmique est un acide faible qui ne rougit pas sensiblement la teinture de tournesol, et ne décompose pas les carbonates. Il se combine avec les alcalis; mais ces combinaisons sont peu stables, car les dissolutions des osmiates alcalins dégagent, quand on les fait bouillir, des vapeurs d'acide osmique.

L'*acide osmieux*, OsO^3, n'existe qu'en combinaison avec les bases alcalines. Quand on cherche à l'isoler il se décompose en acide osmique et en bioxyde d'osmium.

On obtient de l'osmite de potasse en versant quelques gouttes

d'alcool dans une dissolution d'osmiate de potasse; il se dépose une poudre cristalline rose qui est de l'osmite de potasse; l'acide osmique abandonne dans cette circonstance une portion de son oxygène à l'alcool. On obtient des cristaux plus volumineux d'osmite de potasse, en abandonnant pendant quelque temps à elle-même une dissolution qui renferme à la fois de l'osmiate et de l'azotite de potasse; la décomposition de l'acide osmique par l'acide azoteux se fait lentement, et l'osmite de potasse se dépose souvent en beaux cristaux.

L'osmite de soude se prépare de la même manière que l'osmite de potasse; mais il cristallise plus difficilement parce qu'il est beaucoup plus soluble. Ses dissolutions sont roses.

On ne connaît pas d'osmite d'ammoniaque. L'ammoniaque réduit immédiatement les dissolutions d'osmites de potasse et de soude.

Nous ne parlerons pas des sels que les oxydes d'osmium forment avec les acides : ces sels sont encore peu connus.

COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC LE CHLORE.

§ 1187. Si l'on chauffe de l'osmium dans un courant de chlore, il se produit deux chlorures : un bichlorure $OsCl^2$ et un protochlorure OsCl. Le bichlorure, qui est le plus volatil, se condense dans les parties les plus éloignées du tube; c'est une matière orangée, très-fusible et déliquescente. Le protochlorure est d'un beau vert; il se dissout dans l'eau; mais cette dissolution se décompose promptement, et il se forme des acides chlorhydrique et osmique; de l'osmium métallique se précipite.

EXTRACTION DE L'OSMIUM.

§ 1188. L'osmium accompagne toujours le minerai de platine, mais il y existe principalement en combinaison avec l'iridium, formant des composés à proportions très-variables, auxquels on donne le nom d'*osmiure d'iridium*. L'osmiure d'iridium forme des petites paillettes grises, très-denses, présentant quelquefois la forme de lamelles à 6 faces du système rhomboédrique. Très-difficilement attaquable par l'eau régale, il reste dans les résidus du traitement des minerais de platine. On prépare l'osmium et l'iridium de la manière suivante : on chauffe pendant une heure, à une forte chaleur rouge, dans un creuset de terre, 100 parties d'osmiure d'iridium pulvérisé et 300 parties de nitre; il se forme de l'osmiate et de l'iridiate de potasse. On coule la matière fondue sur une plaque métallique, froide, on la concasse et on l'introduit dans une cornue tubulée

avec un grand excès d'acide azotique. On adapte à la cornue un récipient bien refroidi, et l'on chauffe la cornue. Une grande quantité d'acide osmique se volatilise, et vient se condenser sur les parois du récipient, sous forme de beaux cristaux blancs; on dissout ces cristaux dans une dissolution concentrée de potasse, dans laquelle on verse ensuite de l'alcool pour précipiter tout l'osmium à l'état d'osmite de potasse. Ce sel sert à préparer l'osmium métallique et tous les produits de l'osmium.

Lorsque les matières chauffées dans la cornue ne dégagent plus d'acide osmique, on y ajoute de l'eau, et l'on recueille sur un filtre le résidu insoluble; il renferme une certaine quantité d'oxyde d'osmium et une grande quantité d'oxyde d'iridium. On fait bouillir ce résidu avec de l'eau régale qui dissout l'osmium et l'iridium à l'état de chlorures; on verse du sel ammoniac dans la dissolution, et il se précipite du chlorure double d'osmium et d'ammoniaque, et du chlorure double d'iridium et d'ammoniaque $IrCl^2+AzH^3.HCl$. Ces chlorures doubles sont mis en suspension dans l'eau et soumis à un courant d'acide sulfureux; le chlorure double d'iridium $IrCl^2+AzH^3.HCl$ est transformé en chlorure double $IrCl+AzH^3.HCl$, qui se dissout; tandis que le chlorure double d'osmium n'est pas altéré et reste précipité. Ce dernier chlorure donne, par calcination, de l'osmium métallique. La dissolution qui renferme le chlorure double d'iridium et d'ammoniaque laisse déposer, par l'évaporation, de beaux cristaux bruns qui donnent de l'iridium par calcination.

IRIDIUM.

Équivalent = 1233,2.

§ 1189. L'iridium, préparé par la calcination du chlorure double ammoniacal (§ 1188), se présente sous forme de masses spongieuses grises, ressemblant au platine et prenant l'éclat métallique par le frottement. L'iridium est difficile à souder, et l'on n'a pas réussi jusqu'ici à l'obtenir à l'état malléable; il est encore plus difficile à fondre que le platine. On obtient ce métal en masse compacte, fort dure et susceptible de prendre un assez beau poli, en mouillant l'iridium pulvérulent avec un peu d'eau, le comprimant d'abord légèrement dans du papier joseph, puis très-fortement à l'aide d'une presse, et le calcinant à une forte chaleur blanche, dans un feu de forge. Le métal ainsi agrégé est encore très-poreux, sa densité ne dépasse pas 16,0; mais il est probable que la densité de l'iridium compacte est au moins aussi grande que celle du platine, car on trouve dans la nature un alliage d'iridium et de platine, renfermant 20 pour 100 de platine et cristallisé en octaèdres réguliers, dont la densité s'élève à 22,3. L'acide azotique et même l'eau régale n'attaquent pas l'iridium quand il est agrégé; mais l'eau régale le dissout s'il est allié à du platine ou à d'autres métaux. Chauffé à la chaleur rouge avec de la potasse ou du nitre, l'iridium s'oxyde, et il se forme de l'iridiate de potasse. Il est attaqué par le chlore, à la chaleur rouge, et en présence du chlorure de potassium; il se produit un chlorure double d'iridium et de potassium.

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC L'OXYGÈNE.

§ 1190. On connaît quatre combinaisons de l'iridium avec l'oxygène :

Le protoxyde.........	IrO.
Le sesquioxyde......	Ir^2O^3.
Le bioxyde..........	IrO^2.
Le tritoxyde.........	IrO^3.

Le *protoxyde d'iridium* s'obtient en précipitant par un carbonate alcalin le protochlorure double d'iridium et de potassium; il se forme un précipité d'un gris verdâtre qui se dissout dans les acides

en donnant des liqueurs vertes. Cet oxyde ne se décompose pas par la chaleur, mais il est facilement réduit par l'hydrogène, à la chaleur rouge.

Le *sesquioxyde d'iridium* se forme quand on attaque l'iridium par les alcalis ou par les azotates alcalins ; c'est une poudre noire, insoluble dans les acides, mais qui se combine avec les alcalis, en donnant des dissolutions brunes. La chaleur ramène cet oxyde à l'état de protoxyde.

Si l'on dissout le sesquioxyde d'iridium dans une dissolution de potasse et qu'on sature ensuite la liqueur par un acide, il se dépose un précipité qui bleuit en absorbant l'oxygène de l'air, et qui finit par prendre une couleur indigo foncé. Il est passé alors à l'état de *bioxyde d'iridium* hydraté $IrO^2 + 2HO$. On obtient également ce bioxyde en versant de la potasse dans une dissolution de sesquichlorure d'iridium ; il ne se forme pas d'abord de précipité, mais la liqueur, abandonnée à l'air, laisse déposer avec le temps un précipité bleu foncé.

Enfin, lorsqu'on précipite par un alcali le trichlorure d'iridium, $IrCl^3$, on obtient un précipité jaune verdâtre qui est le *tritoxyde d'iridium*, IrO^3 ; mais cet oxyde est toujours combiné avec une certaine quantité d'alcali.

Si l'on fait digérer un oxyde d'iridium avec une dissolution d'acide formique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on obtient une poussière noire d'iridium très-divisé, qui exerce une action absorbante énergique sur les gaz, et détermine l'inflammation d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène.

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC LE CHLORE.

§ 1191. On connaît quatre chlorures d'iridium ; ils correspondent aux quatre oxydes

On obtient le *protochlorure d'iridium* en chauffant au rouge sombre de l'iridium très divisé, dans un courant de chlore. Le protochlorure d'iridium se combine avec les chlorures alcalins et avec le chlorhydrate d'ammoniaque ; il donne ainsi des produits qui cristallisent facilement. L'iridium est attaqué plus vivement par le chlore, lorsqu'il est préalablement mélangé avec du chlorure de potassium.

On prépare le *sesquichlorure d'iridium*, Ir^2Cl^3, en dissolvant le sesquioxyde dans l'acide chlorhydrique ; c'est un corps noir, incristallisable et déliquescent. Il forme des chlorures doubles solubles

avec les chlorures alcalins, et avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Lorsqu'on soumet à l'ébullition les dissolutions de ces chlorures doubles, elles laissent déposer des chlorures doubles très-peu solubles qui renferment le bichlorure d'iridium, $IrCl^2$, et il reste dans la liqueur des chlorures doubles qui contiennent le protochlorure d'iridium, IrCl. L'acide sulfureux les transforme en chlorures doubles contenant du protochlorure.

Le *bichlorure d'iridium* se forme quand on dissout l'iridium très-divisé, ou ses oxydes, dans de l'eau régale, et qu'on chauffe jusqu'à l'ébullition; ces dissolutions sont d'un jaune rouge. Si l'on verse dans la liqueur du chlorure de potassium, on obtient un chlorure double, dont la dissolution est rouge et laisse déposer des cristaux octaédriques d'un rouge presque noir, qui ont pour formule $IrCl^2+KCl+HO$. Le bichlorure d'iridium ammoniacal est très-peu soluble dans l'eau froide; mais il se dissout dans l'eau bouillante, et la liqueur abandonne, par le refroidissement, des cristaux octaédriques d'un rouge foncé. Le pouvoir colorant de ce composé est très-considérable, car il suffit de 1 partie pour donner une coloration rouge notable à 40 000 parties d'eau. C'est ce chlorure double qui donne souvent une teinte rouge au chlorure double de platine et d'ammoniaque.

L'acide sulfureux transforme ces chlorures doubles en d'autres chlorures doubles renfermant le protochlorure d'iridium, IrCl, et qui sont beaucoup plus solubles (§ 1188).

Enfin, si l'on traite un oxyde ou un chlorure d'iridium par de l'eau régale concentrée, en ne dépassant pas la température de 40 à 50°, on obtient une dissolution d'un brun foncé, qui renferme le *trichlorure d'iridium*, $IrCl^3$. Ce chlorure ne cristallise pas; il forme des chlorures doubles avec les chlorures alcalins.

Les dissolutions d'iridium et ses divers oxydes présentent des couleurs variées; c'est à cause de cette propriété que l'on a donné le nom d'*iridium* à ce métal.

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC LE SOUFRE.

§ 1192. L'iridium se combine directement avec le soufre lorsqu'on chauffe le métal très-divisé dans un courant de vapeur de soufre, mais il est difficile d'obtenir ainsi une sulfuration complète du métal. Si l'on fait passer du gaz hydrogène sulfuré à travers les dissolutions des divers chlorures d'iridium, on obtient des précipités bruns qui sont des sulfures correspondants aux chlorures. Les com-

binaisons les plus sulfurées jouent le rôle de sulfacides par rapport aux sulfures alcalins. On utilise quelquefois dans la préparation de l'iridium l'affinité de ce métal pour le soufre. On fond l'osmiure d'iridium avec un mélange de carbonate de soude et de soufre; la matière est attaquée, et il se forme des sulfures d'iridium et d'osmium que l'on sépare par l'eau. Ces sulfures sont facilement attaqués par le chlore, et donnent des chlorures que l'on isole par les procédés que nous avons indiqués (§ 1188).

Acide sulfurique.......	Soufre.....	200,0
	Oxygène...	300,0
		500,0

Or, nous reconnaissons ici un fait extrêmement remarquable. *la quantité* 200 *de soufre qui se combine avec* 12,5 *d'hydrogène pour former de l'acide sulfhydrique, se combine, dans l'acide hyposulfureux, avec le poids* 100 *d'oxygène*, c'est-à-dire, précisément *avec la quantité d'oxygène qui forme de l'eau en s'unissant à la même quantité* 12,5 *d'hydrogène; et, dans toutes les autres combinaisons du soufre avec l'oxygène, cette même quantité* 200 *de soufre est combinée avec des quantités d'oxygène qui sont des multiples du poids* 100 *par les nombres très-simples* 2, $\frac{5}{2}$, 3.

§ 1211. Le sélénium forme avec l'oxygène deux combinaisons, l'acide sélénieux et l'acide sélénique; leur composition, rapportée au poids 491 de sélénium qui se combine avec le poids 12,5 d'hydrogène pour former l'acide sélenhydrique, est :

Acide sélénieux.......	Sélénium...	491,0
	Oxygène ...	200,0
		691,0
Acide sélénique.......	Sélénium...	491,0
	Oxygène ...	300,0
		791,0

Ici encore, *le poids* 491 *de sélénium qui forme de l'acide sélenhydrique avec* 12,5 *d'hydrogène, se combine, pour former les acides sélénieux et sélénique, à des poids d'oxygène qui sont des multiples par* 2 *et par* 3 *du poids* 100 *d'oxygène qui forme de l'eau avec le même poids* 12,5 *d'hydrogène.*

§ 1212. Il convient même de remarquer que le mode de composition des acides sélénieux et sélénique correspond exactement à celui des acides sulfureux et sulfurique, acides qui présentent avec les premiers une analogie complète dans leurs propriétés chimiques. Nous trouvons ici un premier exemple d'une loi très-générale, et d'une grande importance, savoir que *les composés binaires doués de propriétés chimiques semblables présentent un mode de composition identique.*

§ 1213. Le chlore forme avec l'oxygène 5 combinaisons principales; leur composition, rapportée au poids 443,2 de chlore qui forme de l'acide chlorhydrique avec 12,5 d'hydrogène, est :

Acide hypochloreux..........	Chlore....	443,2
	Oxygène..	100,0
		543,2
Acide chloreux..............	Chlore....	443,2
	Oxygène..	300,0
		743,2
Acide hypochlorique.........	Chlore....	443,2
	Oxygène..	400,0
		843,2
Acide chlorique.............	Chlore....	443,2
	Oxygène..	500,0
		943,0
Acide hyperchlorique.........	Chlore....	443,2
	Oxygène..	700,0
		1143,2

Le poids 443,2 de chlore qui forme de l'acide chlorhydrique avec le poids 12,5 d'hydrogène est donc combiné, dans l'acide hypochloreux, avec le poids 100 d'oxygène formant de l'eau avec le même poids 12,5 d'hydrogène; et, dans les autres combinaisons du chlore avec l'oxygène, le même poids 443,2 de chlore est combiné à des multiples du poids 100 d'oxygène par les nombres très-simples 3, 4, 5 *et* 7. Nous retrouvons donc ici un fait tout semblable à celui que nous avons signalé pour les combinaisons du soufre avec l'oxygène.

§ 1214. Nous ne connaissons jusqu'ici, avec certitude, que deux combinaisons du brôme avec l'oxygène; leur composition, rapportée au poids 978,3 de brôme qui forme de l'acide bromhydrique avec le poids 12,5 d'hydrogène, est :

Acide hypobrômeux.....	Brôme....	978,3
	Oxygène..	100,0
		1078,3
Acide brômique........	Brôme....	978,3
	Oxygène..	500,0
		1478,3

La quantité pondérale de brôme, qui forme de l'acide brômhydrique avec le poids 12,5 d'hydrogène, se combine donc avec des quantités d'oxygène qui sont des multiples par 1 et 5 du poids 100 d'oxygène formant de l'eau avec le même poids 12,5 d'hydrogène. Les acides hypobrômeux et brômique correspondent, par leurs propriétés chimiques, aux acides hypochloreux et chlorique; ils présentent aussi le même mode de composition que ces derniers acides. C'est un second exemple de la loi générale que nous avons énoncée (§ 1212).

§ 1215. Les trois combinaisons connues de l'iode avec l'oxygène présentent les compositions suivantes, en les rapportant au poids 1578,2 d'iode qui forme de l'acide iodhydrique avec le poids 12,5 d'hydrogène.

Acide hypoiodique.......	Iode.....	1578,2
	Oxygène .	400,0
		1978,2
Acide iodique..........	Iode.....	1578,2
	Oxygène.	500,0
		2078,2
Acide hyperiodique......	Iode.....	1578,2
	Oxygène.	700,0
		2278.2

Le poids 1578,2 d'iode qui forme de l'acide iodhydrique avec 12,5 d'hydrogène se combine donc, encore, à des quantités pondérales d'oxygène qui sont des multiples par 4, 5 et 7 du poids 100 d'oxygène qui forme de l'eau avec 12,5 d'hydrogène. Les acides hypoiodique, iodique et hyperiodique correspondent, par leurs propriétés chimiques, aux acides hypochlorique, chlorique et hyperchlorique; ils leur correspondent également par leur composition.

§ 1216. Le chlore forme avec le soufre deux combinaisons, qui présentent les compositions suivantes, lorsqu'on les rapporte au poids 443,2 de chlore qui forme de l'acide chlorhydrique avec le poids 12,5 d hydrogène :

Chlore.......	443,2	443,2
Soufre.......	200,0	400,0
	643 2	843,2

Nous voyons donc encore, ici, que *le poids 443,2 de chlore formant de l'acide chlorhydrique avec 12,5 d'hydrogène, se combine*

avec le poids 200 de soufre qui forme de l'acide sulfhydrique avec ce même poids d'hydrogène, ou qu'il se combine avec une quantité double de ce corps.

§ 1217. Ainsi, en nous bornant, pour le moment, aux composés binaires que forment entre eux les sept corps simples métalloïdes que nous avons considérés jusqu'ici, nous reconnaissons ce fait très-remarquable, fourni directement par l'analyse chimique : *le poids d'un métalloïde qui se combine avec un même poids 12,5 d'hydrogène est aussi celui qui se combine avec le poids 100 d'oxygène formant de l'eau avec ce même poids 12,5 d'hydrogène, et qui se combine avec des multiples de ce poids d'oxygène par des nombres extrêmement simples $\frac{3}{2}$, 2, $\frac{5}{2}$, 3, 4, 5 et 7 pour former toutes les autres combinaisons.* Les deux composés que le chlore forme avec le soufre (§ 1216) nous ont montré une relation semblable.

Les quantités pondérales 12,5 d'hydrogène, 100 d'oxygène, 200 de soufre, 491 de sélénium, 443,2 de chlore, 978,3 de brôme, 1578,2 d'iode présentent donc ces propriétés relatives très-remarquables : elles *s'équivalent* pour former des combinaisons binaires analogues. C'est pour cette raison qu'on a désigné ces quantités pondérales équivalentes par les noms de *nombres proportionnels* ou d'*équivalents chimiques.*

§ 1218. Les sept corps simples que nous avons considérés jusqu'ici ne sont pas les seuls qui jouissent de cette propriété ; celle-ci existe pour tous les corps simples connus. Nous allons encore le montrer pour quelques-uns d'entre eux, afin de bien préciser les idées et de ne laisser aucun doute sur la généralité de la loi.

Nous avons vu (§ 121) que le poids 175 d'azote formait

du protoxyde d'azote	avec le poids	100	d'oxygène.
du bioxyde d'azote	»	200	»
de l'acide azoteux	»	300	
de l'acide hypoazotique	»	400	
de l'acide azotique	»	500	

On ne connaît qu'une seule combinaison de l'azote avec l'hydrogène, l'ammoniaque ; sa composition, rapportée au poids 175 d'azote, est

Azote...........	175
Hydrogène.......	$37,5 = 3 \times 12,5$
	212,5

L'azote se combine avec le chlore et avec l'iode ; ces combinaisons, rapportées au poids 175 d'azote, renferment

Azote.......	175,0
Chlore......	1329,6 = 3 × 443,2
	1504,6
Azote.......	175,0
Iode........	4734,6 = 3 × 1578,2
	4909,6

Le poids 175 d'azote qui forme le protoxyde d'azote avec 100 d'oxygène, c'est-à-dire, avec l'équivalent d'oxygène, se combine, pour former les autres combinaisons oxygénées de ce corps, avec des multiples du poids 100 d'oxygène par les nombres 2, 3, 4, et 5; c'est aussi celui qui forme de l'ammoniaque avec 3 équivalents d'hydrogène, du chlorure d'azote avec 3 équivalents de chlore, de l'iodure d'azote avec 3 équivalents d'iode. Nous l'appellerons *équivalent* de l'azote, car il jouit de toutes les propriétés qui nous ont servi à définir précédemment les équivalents des sept corps simples que nous avons pris pour premier exemple.

§ 1219. Nous avons décrit (§ 209 et suivants) trois combinaisons bien définies du phosphore avec l'oxygène; si on les rapporte au poids 400 de phosphore, elles présentent les compositions suivantes :

Acide hypophosphoreux....	Phosphore...	400,0
	Oxygène.....	100,0
		500,0
Acide phosphoreux........	Phosphore...	400,0
	Oxygène.....	300,0
		700,0
Acide phosphorique.......	Phosphore...	400,0
	Oxygène.....	500,0
		900,0

Les combinaisons du phosphore avec l'hydrogène renferment, lorsqu'on les rapporte au poids 400 de phosphore,

Phosphure d'hydrog. solide.	Phosphore..	400,00 ou	800,0 = 2 × 400
	Hydrogène..	6,25	12,5
		406,25	812,5
Phosphure d'hydr. liquide.	Phosphore..	400,0	
	Hydrogène..	25,0 = 2 × 12,5	
		425,0	

Phosphure d'hydr. gazeux.	Phosphore..	400,0
	Hydrogène..	37,5 = 3 × 12,5
		437,5

Le phosphore forme deux chlorures dont la composition, rapportée au poids 400 de phosphore, est :

Phosphore...	400,0
Chlore.......	1329.6 = 3 × 443,2
	1729,6

Phosphore....	400.0
Chlore.......	2216.0 = 5 × 443 2
	2616,0

Le brôme et l'iode donnent avec le phosphore des combinaisons analogues.

Nous voyons que *le poids 400 de phosphore, lorsque ce corps est combiné avec les autres métalloïdes, en prend des quantités pondérales représentées par les équivalents de ces corps, ou qui sont des multiples de ces équivalents.* Ce poids satisfait donc aux mêmes conditions que les équivalents des corps simples que nous avons précédemment fixés, et nous pouvons, au même titre, le prendre pour l'*équivalent* du phosphore.

§ 1220. Comme dernier exemple pris parmi les corps simples métalloïdes, nous choisirons le carbone. Ce corps forme avec l'oxygène deux composés gazeux, qui correspondent aux proportions suivantes :

Oxyde de carbone.........	Carbone......	75,0
	Oxygène......	100,0
		175,0
Acide carbonique.........	Carbone......	75,0
	Oxygène......	200,0
		275,0

Le carbone forme avec le soufre une seule combinaison, le sulfure de carbone, qui présente les relations pondérales suivantes :

Carbone...........	75,0
Soufre.............	400,0 = 2 × 200
	475,0

Avec l'azote il forme le cyanogène, dont la composition peut être représentée par

Carbone...........	150,0 = 2 × 75
Azote.............	175,0
	325,0

Le carbone et l'hydrogène forment un grand nombre de composés, dont nous n'avons étudié jusqu'ici que deux, l'hydrogène protocarboné et l'hydrogène bicarboné :

Hydrogène protocarboné....	Carbone...	75,0
	Hydrogène.	25,0 = 2 × 12,5
		100,0
Hydrogène bicarboné.......	Carbone...	75,0
	Hydrogène.	12,5
		87,5

On connaît trois combinaisons du carbone avec le chlore; leurs compositions peuvent être représentées de la manière suivante :

Carbone.........	75,0
Chlore...........	443,2
	518,2
Carbone.........	75,0
Chlore...........	664,8 = $\frac{3}{2}$ × 443,2
	739,8
Carbone.........	75,0
Chlore...	886,4 = 2 × 443,2
	961,4

Le poids 75,0 de carbone jouit donc des propriétés par lesquelles nous avons fixé les équivalents des autres métalloïdes; *il se combine avec des quantités pondérales de ces métalloïdes, représentées par leurs équivalents chimiques, ou avec des multiples de ces équivalents par les nombres très-simples* $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2. Nous le prendrons pour l'*équivalent* du carbone.

§ 1221. Si nous examinons les composés nombreux que les métaux forment avec les métalloïdes, nous arriverons à des conclusions absolument semblables.

Ainsi, le potassium forme avec l'oxygène deux combinaisons, dont la composition peut être représentée

Protoxyde de potassium.....	Potassium...	490,0
	Oxygène....	100,0
		590,0
Tritoxyde de potassium.....	Potassium...	490,0
	Oxygène....	300.0
		790,0

Il forme cinq sulfures bien définis :

Le monosulfure de potassium.	Potassium...	490,0
	Soufre......	200,0
		690,0
Le bisulfure..............	Potassium...	490,0
	Soufre......	400,0
		890,0
Le trisulfure..............	Potassium...	490,0
	Soufre......	600,0
		1090,0
Le quadrisulfure...........	Potassium...	490,0
	Soufre......	800,0
		1290,0
Le pentasulfure...........	Potassium...	490,0
	Soufre......	1000,0
		1490,0

On ne connaît que des combinaisons uniques de potassium avec le chlore, le brôme et l'iode ; ce sont :

Le chlorure de potassium...	Potassium...	490,0
	Chlore......	443,2
		933,2
Le brômure de potassium...	Potassium...	490,0
	Brôme......	978,3
		1468,3

L'iodure de potassium...	Potassium.	490,0
	Iode.	1578.2
		2068,2

Ainsi, pour le potassium, comme pour les métalloïdes, *il existe une quantité pondérale telle que, dans les combinaisons que le potassium forme avec les métalloïdes, cette quantité est combinée avec des poids de métalloïde représentés par leurs équivalents chimiques, ou par des multiples de ces équivalents par la série des nombres* 2, 3, 4, 5. Ce poids 490 est admis pour l'*équivalent* du potassium.

§ 1222. Nous avons vu (§ 747) que le manganèse forme avec l'oxygène 5 combinaisons, dont les compositions sont telles que, si on les rapporte au même poids 344,7 de manganèse, les quantités d'oxygène sont 100, $\frac{3}{2}\times 100$, 2×100, 3×100 et $\frac{7}{2}\times 100$.

On ne connaît que des combinaisons uniques du manganèse avec le soufre, le chlore, le brôme et l'iode; leurs compositions sont :

Sulfure de manganèse ..	Manganèse.	344,7
	Soufre	200.0
		544,7
Chlorure de manganèse.	Manganèse.	344,7
	Chlore.....	443,2
		787,9
Brômure de manganèse.	Manganèse.	344,7
	Brôme.....	978,3
		1323,0
Iodure de manganèse...	Manganèse.	344,7
	Iode	1578,2
		1922,9

Le poids 344,7 peut donc être pris pour l'*équivalent* du manganèse.

§ 1223. Nous pourrions passer, ainsi, en revue tous les corps simples, et nous trouverions que, tous, se comportent de la même manière dans leurs combinaisons; de sorte que l'on peut admettre comme loi générale, établie par l'expérience, *qu'il existe, pour chaque corps simple, une quantité pondérale telle, que les combinaisons des corps simples entre eux ont toujours lieu suivant des multiples de ces quantités pondérales individuelles, par des nombres très-simples, tels que* 1, $\frac{3}{2}$, 2, $\frac{5}{2}$, 3, $\frac{7}{2}$, 4, 5.... Ce sont ces quantités

pondérales que les chimistes ont appelées *nombres proportionnels* ou *équivalents chimiques*. La table suivante renferme les équivalents des corps simples aujourd'hui connus.

Table des équivalents chimiques des corps simples.

		Par rapport à l'oxygène = 100	Par rapport à l'hydrogène = 1
Oxygène	O	100,0	8,00.
Hydrogène	H	12,5	1,00.
Azote	Az	175,0	14,00.
Soufre	S	200,0	16,00.
Sélénium	Se	491,0	39,28.
Tellure	Te	806,5	64,52.
Chlore	Cl	443,2	35,45.
Brôme	Br	978,3	78,26.
Iode	Io	1578,2	125,33.
Fluor	Fl	239,8	19,18.
Phosphore	Ph	400,0	32,00.
Arsenic	As	937,5	75,00.
Bore	Bo	136,2	10,88.
Silicium	Si	266,7	21,35.
Carbone	C	75,0	6,00.
Potassium	K	490,0	39,20.
Sodium	Na	287,2	22,98.
Lithium	Li	80,4	6,43.
Baryum	Ba	858,4	68,67.
Strontium	Sr	548,0	43,84.
Calcium	Ca	250,0	20,00.
Magnésium	Mg	151,3	12,10.
Aluminium	Al	171,0	13,68.
Glucinium	Gl	87,1	6,97.
Zirconium	Zr	420,0	33.60.
Thorium	Th	743,9	59,51.
Yttrium	Yt	402,3	32,20.
Erbium	Er	»	»
Terbium	Tr	»	»
Cérium	Ce	590,8	47,26.
Lanthane	La	588,0	47,04.
Didyme	Di	620,0	49,60.
Manganèse	Mn	344,7	27,57.
Fer	Fe	350,0	28,00.
Chrôme	Cr	328,0	26,24.

		Par rapport à l'oxygène = 100	Par rapport à l'hydrogène
Cobalt	Co	369,0	29,52.
Nickel	Ni	369,7	29,57.
Zinc	Zn	406,6	32,53.
Cadmium	Cd	696,8	55,74.
Étain	Sn	735,3	58,82.
Titane	Ti	314,7	25,17.
Plomb	Pb	1294,5	103,56.
Bismuth	Bi	1330,0	106,40.
Antimoine	Sb	806,5	64,52.
Uranium	U	750,0	60,00.
Tungstène	W	1150,0	92,00.
Molybdène	Mo	589,0	47,12.
Vanadium	Vd	855,8	68,46.
Cuivre	Cu	395,6	31,65.
Mercure	Hg	1250,0	100,00.
Argent	Ag	1350,0	108,00.
Or	Au	1227,8	98,22.
Platine	Pt	1232,0	98,56.
Osmium	Os	1244,2	99,53.
Iridium	Ir	1233,2	98,66.
Palladium	Pd	665,2	53,22.
Rhodium	Rh	652,1	52,17.
Ruthénium	Ru	646,0	51,68.

§ 1224. La théorie des équivalents chimiques que nous venons de développer pour les combinaisons binaires des corps simples s'applique également aux nombreux composés que les corps binaires forment entre eux. Pour le faire voir, nous considérerons les composés formés par les bases avec les acides, c'est-à-dire les sels.

Nous allons montrer que *le nombre qui représente la somme des équivalents des corps simples constituant un corps composé joue, dans les combinaisons de ce corps, un rôle entièrement semblable à celui que les équivalents des corps simples jouent dans les composés binaires, et qu'on peut, au même titre, le prendre pour l'équivalent du corps composé.*

La formule chimique de l'acide sulfurique est SO^3; le nombre qui représente la somme des équivalents constituant l'acide sulfurique est 500, car on a

1 éq. soufre.......	200,0
3 éq. oxygène......	300,0
	500,0

Pour l'acide azotique qui a pour formule AzO^5, la somme des équivalents est 675. La somme des équivalents qui constituent

la potasse KO	est...	590,0
la soude NaO	»...	387,2
la baryte BaO	»...	958,0
la chaux CaO	»...	350,0
le protoxyde de fer FeO	»...	450,0
le protoxyde de manganèse MnO	»...	444,7
le protoxyde de plomb PbO	»...	1394,5

L'analyse chimique montre que le poids 500 d'acide sulfurique se combine, pour former des sulfates neutres, avec un poids 590 de potasse, un poids 387,2 de soude, un poids 958,0 de baryte, un poids 350,0 de chaux, un poids 450 de protoxyde de fer, etc., etc.; en un mot, *avec des poids d'oxyde métallique représentant la somme des équivalents des corps simples qui les composent*. Ces poids *s'équivalent* donc, sous le rapport de leur combinaison avec l'acide sulfurique pour former des sulfates neutres. Chacune de ces quantités pondérales de base renferme 1 éq. ou 100 d'oxygène ; le poids 500 d'acide sulfurique contient 300 ou 3 éq. d'oxygène. Il en résulte que, *dans tous les sulfates neutres, la quantité d'oxygène de l'acide est le triple de la quantité d'oxygène de la base*. Ce fait, qu'il est facile de constater sur les bases énergiques solubles, a été étendu aux bases faibles et insolubles qui ne saturent pas complétement les acides forts sous le rapport de leur action sur les teintures colorées, et il nous a servi (§ 337 et suivants) pour définir les sels neutres pour ces dernieres bases.

De même, si l'on cherche les poids d'acide azotique qui forment des azotates neutres avec les quantités pondérales de bases que nous venons d'indiquer, on trouve que c'est un poids constant, représenté par le nombre 675, *lequel est la somme des équivalents des corps simples qui composent l'acide azotique*. Ces quantités pondérales de base *s'équivalent* donc encore par rapport au poids 675 d'acide azotique qui représente la somme des équivalents des corps simples qui constituent cet acide, comme elles s'équivalent pour le poids 500 d'acide sulfurique. Il est d'ailleurs évident que, *dans tous les azotates neutres, l'oxygène de l'acide est le quintuple de celui de la base*.

Nous arriverons à des résultats semblables pour tous les acides, et pour toutes les bases connues, nous pouvons donc énoncer cette loi : *Si l'on fait la somme des équivalents des corps simples qui constituent les acides et les bases, on obtient des nombres qui repré-*

sentent les rapports de poids, suivant lesquels ces acides et ces bases se combinent pour former des sels neutres. D'où il résulte que *les formules chimiques par lesquelles les chimistes représentent les acides et les bases expriment, en même temps, leurs équivalents chimiques.*

On en déduit encore que, *dans tous les sels neutres formés par un même acide, il existe un rapport constant entre l'oxygène de l'acide et celui de la base.*

§ 1225. Il résulte des relations que nous venons de développer que *l'on peut déterminer,* a priori, *l'équivalent d'un acide en cherchant le poids de cet acide qui est nécessaire pour former un sel neutre avec 1 équivalent de base dont la valeur numérique est connue.* Ce poids est précisément l'équivalent de l acide *si cet acide est monobasique.* Dans le cas où l'acide est polybasique, il faut étudier toutes les combinaisons salines qu'il est susceptible de former avec les diverses bases, et avoir recours aux considérations que nous avons exposées à l'occasion des phosphates de soude (§ 478 et suivants), et que nous développerons sur de nouveaux exemples lorsque nous nous occuperons de l'établissement des formules chimiques des acides organiques.

Si nous appliquons ce mode de détermination aux acides hyposulfureux et hyposulfurique que nous avions d'abord formulés SO et $SO^{\frac{5}{2}}$, nous voyons qu'il faut écrire leurs formules S^2O^2 et S^2O^5, car *ce sont les sommes numériques, calculées sur ces dernières, qui représentent les poids de ces acides qui se combinent avec 1 éq. de potasse, 1 éq. de soude,* etc., etc.

§ 1226. Lorsqu'on plonge une lame de cuivre dans une dissolution, parfaitement neutre, d'azotate d'argent $AgO.AzO^5$, l'argent se précipite complétement, et une quantité correspondante de cuivre se dissout, pour former de l'azotate de cuivre $CuO.AzO^5$. Si l'on détermine les quantités pondérales d'argent précipité et de cuivre dissous, on trouve qu'elles sont entre elles dans le rapport des nombres 1350 et 395,6 qui se combinent avec 100 d'oxygène pour former l'oxyde d'argent AgO et l'oxyde de cuivre CuO.

Si, dans la dissolution d'azotate de cuivre ainsi obtenu, on place du cadmium, le cuivre sera précipité à l'état métallique, et une certaine quantité de cadmium se dissoudra à l'état d'azotate de cadmium $CdO.AzO^5$. L'expérience montre que les quantités pondérales de cuivre précipité et de cadmium dissous sont entre elles comme les nombres 395,6 et 696,8 qui expriment les poids de cuivre et de cadmium qui forment les oxydes CuO et CdO avec 100 d'oxygène.

Enfin, si dans la dissolution d'azotate de cadmium on plonge une lame de zinc, le cadmium se précipite et une portion de zinc se dissout. Les quantités de cadmium précipité et de zinc dissous sont entre elles comme les nombres 696,8 et 406,6 qui se combinent avec 100 d'oxygène pour former les oxydes de cadmium CdO et de zinc ZnO.

C'est donc avec raison que nous avons pris pour équivalents de l'argent, du cuivre, du cadmium et du zinc les nombres 1350, 395,6, 696,8 et 406,6 ; *ces quantités s'équivalent en effet, puisqu'elles se remplacent mutuellement pour produire des composés analogues.*

§ 1227. *On prend pour équivalent d'un sel le nombre qui représente la somme des équivalents des corps simples qui constituent ce sel;* par suite, *on regarde la formule chimique du sel comme exprimant aussi son équivalent.* L'expérience montre, en effet, que dans les combinaisons que les sels forment entre eux pour constituer les sels doubles, les sommes, calculées comme nous venons de le dire, représentent les quantités pondérales suivant lesquelles les sels simples se combinent. Nous en citerons un exemple.

Nous avons vu (§ 599) que le sulfate d'alumine $Al^2O^3.3SO^3$ forme des sels doubles, les *aluns*, avec les sulfates de potasse $KO.SO^3$, de soude $NaO.SO^3$, et d'ammoniaque $(AzH^3.HO).SO^3$. L'équivalent du sulfate d'alumine s'obtient, ainsi que nous l'avons dit, en faisant la somme des équivalents de ses principes constituants; il est de 2142,0. Si l'on cherche, *par l'expérience*, les quantités pondérales de sulfate de potasse, de sulfate de soude et de sulfate d'ammoniaque qui se combinent avec cette quantité 2142 de sulfate d'alumine, pour former des aluns, on reconnaît que ces quantités sont 1090, 887,2 et 825. Or, ces nombres sont précisément ceux que l'on obtient en faisant la somme des équivalents des corps simples qui constituent les sulfates de potasse, de soude et d'ammoniaque.

D'un autre côté, les sulfates de potasse, de soude et d'ammoniaque forment des sulfates doubles, analogues aux aluns, avec les sulfates de sesquioxyde de manganèse $Mn^2O^3.3SO^3$, de sesquioxyde de fer $Fe^2O^3.3SO^3$, de sesquioxyde de chrôme $Cr^2O^3.3SO^3$. Si l'on détermine, *par l'expérience*, les poids de ces derniers sulfates qui se combinent avec 1 équivalent de sulfate de potasse, de sulfate de soude ou de sulfate d'ammoniaque, on trouve que ces poids sont représentés par les nombres que l'on obtient en faisant la somme des équivalents des corps simples qui constituent les sulfates de sesquioxyde de manganèse, de sesquioxyde de fer, de sesquioxyde de chrôme.

§ 1228. Les chimistes ont étendu à tous les corps composés la loi de composition que nous venons de reconnaître successivement, comme *établie par l'expérience, et sans introduction d'aucune hypothèse*, sur les composés binaires des corps simples, sur les sels formés par la combinaison d'un composé binaire électro-négatif avec un composé binaire électro-positif, et sur les combinaisons des sels entre eux ; et ils admettent cette loi générale : *L'équivalent d'un corps composé est la somme des équivalents des corps simples qui constituent le corps composé; cette somme étant calculée d'après la formule chimique adoptée pour ce corps* Par suite, *la formule chimique peut être considérée comme représentant l'équivalent du corps composé.*

§ 1229. Les considérations que nous venons de développer ne sont pas les seules sur lesquelles les chimistes s'appuient pour établir les équivalents des corps; souvent ils se fondent sur la loi que nous avons énoncée (§ 1212), savoir que *les composés doués de propriétés chimiques analogues présentent des compositions semblables.* Il y a plus, on a reconnu que les composés, de composition semblable, ont, en général, des formes cristallines identiques, ou du moins des formes qui ne diffèrent entre elles que par de petites variations dans leurs angles. Cette loi est connue sous le nom de *loi de l'isomorphisme* (§ 40)

Les corps isomorphes peuvent, dans des circonstances convenables, se remplacer en proportions quelconques, sans qu'il en résulte de changement notable dans la forme cristalline du composé. Ainsi les carbonates de chaux $CaO.CO^2$, de magnésie $MgO.CO^2$, de protoxyde de fer $FeO.CO^2$, de protoxyde de manganèse $MnO.CO^2$, se trouvent cristallisés, dans la nature, en rhomboèdres qui ne présentent que de très-légères différences dans leurs angles; on rencontre également des cristaux rhomboédriques très-peu différents, renfermant à la fois les carbonates de chaux, de magnésie, de fer et de manganèse, en proportions variables à l'infini. Une dissolution mixte de sulfate de fer et de sulfate de cuivre donne des cristaux qui renferment, à la fois, les deux sulfates en proportions indéfiniment variables, et ces cristaux présentent la même forme cristalline que ceux des sulfates simples qui les composent.

La loi de l'isomorphisme fournit des caractères précieux pour fixer les formules des corps composés.

§ 1230. Nous avons exprimé numériquement les équivalents des corps simples par rapport à l'équivalent de l'oxygène, supposé égal à 100 ; mais nous aurions pu choisir comme terme de comparaison tout autre corps simple : l'hydrogène, le chlore, etc., etc. Nous

aurions obtenu ainsi d'autres séries de nombres très-différents, par leurs valeurs absolues, de ceux que nous avons adoptés, mais qui auraient toujours présenté entre eux les mêmes rapports.

Si l'on pose l'équivalent 12,5 de l'hydrogène égal à l'unité, les équivalents des autres corps simples seront exprimés par les nombres de la troisième colonne du tableau de la page 440. Nous avons déjà dit (§ 275) qu'un grand nombre d'équivalents de corps simples métalloïdes, ainsi exprimés, sont représentés par des nombres entiers, ou, en d'autres termes, sont des multiples exacts de celui de l'hydrogène, le plus léger d'entre eux. Une remarque semblable peut être faite sur les équivalents de quelques métaux.

Cette circonstance a déterminé plusieurs chimistes à admettre que *les équivalents des corps simples sont des multiples exacts de l'équivalent de l'hydrogène*. Nous avons déjà dit (§ 275) que dans l'état actuel de la science, il était difficile de décider si cette loi est exacte dans toute sa généralité. D'après la table que nous avons donnée, un très grand nombre de corps simples feraient exception, mais il convient de remarquer que, pour la plupart d'entre eux, on ne connaît que des valeurs numériques approchées de leurs équivalents, et que, pour décider la question, il faudrait de nouvelles déterminations analytiques, beaucoup plus précises que celles qui ont été faites jusqu'à ce jour.

LOI DES VOLUMES.

§ 1231. L'expérience démontre que *lorsque deux gaz élémentaires se combinent, leurs volumes ont entre eux des rapports numériques très-simples; et le volume du composé qui en résulte, considéré à l'état de gaz, présente aussi un rapport très-simple avec la somme des volumes des gaz qui sont entrés dans la combinaison.* Cette loi ne s'applique pas seulement aux substances gazeuses à la température ordinaire, mais encore aux vapeurs, pourvu qu'on les examine à une température assez élevée pour que leurs lois de dilatation et de compressibilité ne s'éloignent pas sensiblement de celles que suivent les gaz permanents.

Nous avons vu, dans le cours de cet ouvrage, un grand nombre de faits qui confirment cette loi. Nous allons cependant y revenir un moment, afin de mieux préciser les idées, et de montrer les rapports intimes qui existent entre les volumes des gaz et leurs équivalents chimiques.

§ 1232. 2 volumes d'hydrogène se combinent avec 1 vol. d'oxygène et produisent 2 volumes de gaz aqueux. Comme nous avons admis que l'eau était formée de 1 éq. d'hydrogène et de 1 éq. d'oxy-

gène, il est clair que l'on peut dire que l'équivalent d'oxygène est représenté par 1 volume de gaz oxygène et que l'équivalent d'hydrogène est représenté par 2 vol. de ce gaz. Quant à l'équivalent du gaz aqueux, il est évidemment représenté par 2 volumes, car ces 2 volumes correspondent à l'équivalent en poids du composé, tel que nous l'avons défini (§ 1224).

Dans le bioxyde d'hydrogène, on trouve 2 vol. de gaz aqueux et 1 volume d'oxygène, ou 2 vol. d'hydrogène et 2 vol. d'oxygène. Le bioxyde d'hydrogène n'ayant pas pu être observé à l'état gazeux, on ne peut pas dire à quel volume de gaz son équivalent correspond.

§ 1233. Les combinaisons de l'azote avec l'oxygène présentent les rapports suivants :

2 vol. azote	se combinent	avec	1 vol. oxygène	et	donnent	2 vol. protoxyde d'azote
2	»	»	2	»	»	4 » deutoyde d'azote
2	»	»	3	»	»	un vol. inconnu d'acide azoteux, parce que ce corps n'a pu être observé à l'état gazeux.
2	»	»	4	»	»	4 vol. acide hypoazotique.
2	»	»	5	»	»	acide azotique.

Rapprochons ce mode de composition en volumes gazeux de celui en équivalents pondéraux (§ 1218); nous voyons que l'équivalent de l'azote correspond à 2 volumes de ce gaz, que l'équivalent du protoxyde d'azote est représenté par 2 volumes, enfin, que les équivalents du deutoxyde d'azote et de l'acide hypoazotique sont représentés par 4 volumes.

2 vol. azote se combinent avec 6 vol. hydrogène et donnent 4 vol. gaz ammoniac.

L'équivalent du gaz ammoniac est donc représenté par 4 volumes.

§ 1234. Dans les composés gazeux de l'hydrogène avec le chlore, le brôme et l'iode :

2 vol. hydrog	combinés	avec 2 vol. chlore	forment	4 vol. gaz acide chlorhyd.;	
2	»	»	2 vol. gaz brôme	»	4 vol. gaz acide brômhyd.;
2	»	»	2 vol. gaz iode	»	4 vol. gaz acide iodhydriq.

En rapprochant ce mode de composition de celui en équivalents pondéraux, on voit que, l'équivalent de l'hydrogène étant représenté par 2 volumes, les équivalents des gaz chlore, brôme et iode sont représentés également par 2 volumes, et que les équivalents des gaz chlorhydrique, brômhydrique et iodhydrique correspondent à 4 volumes.

§ 1235. Les combinaisons du chlore avec l'oxygène offrent les constitutions suivantes :

2 vol	chlore se combin. avec	1 vol.	oxygène pour former	2 vol. gaz hypochloreux;
2	» »	3	»	3 vol. acide chloreux;
2	» »	4	»	4 vol. acide hypochlor.;
2	» »	5	»	l'acide chlorique;
2	» »	7	»	l'acide hyperchlorique.

L'équivalent du gaz hypochloreux est donc représenté par 2 volumes; celui de l'acide chloreux par 3 volumes, et celui de l'acide hyperchlorique par 4 volumes. On ne connaît pas les volumes de gaz qui correspondent à 1 éq. d'acide chlorique ou d'acide hyperchlorique, parce que ces deux corps n'ont pu être observés à l'état gazeux.

§ 1236. En comparant les volumes des gaz composés à ceux de leurs principes gazeux constituants, on est conduit à établir les lois suivantes :

1° *Lorsque deux gaz simples se combinent à volumes égaux, le volume du composé est égal à la somme des volumes des gaz composants.* Exemples : le deutoxyde d'azote, les acides chlorhydrique, brômhydrique et iodhydrique.

2° *Lorsque les gaz composants se combinent dans le rapport de 2 à 1, le volume du gaz composé est les $\frac{2}{3}$ de la somme des volumes des gaz élémentaires; en d'autres termes, les 3 volumes de gaz composants se réduisent à 2.* Exemples : les gaz aqueux, protoxyde d'azote, hypoazotique, hypochloreux et hyperchlorique.

Les chimistes sont allés plus loin ; ils ont admis, comme conséquence des deux lois précédentes, que :

3° *Lorsque 1 volume d'un gaz composé binaire renfermait $\frac{1}{2}$ volume d'un gaz simple, le volume de l'autre gaz constituant était $\frac{1}{2}$ ou 1.*

Ils se sont même appuyés sur cette loi pour déterminer le volume gazeux d'un corps simple non vaporisable, lorsque l'on connaît le volume gazeux d'un composé et celui de l'autre corps simple constituant. C'est ainsi qu'ils ont déterminé la densité de la vapeur du carbone d'après la composition de l'acide carbonique et celle de l'oxyde de carbone (§ 263).

§ 1237. Mais ces lois ne sont établies que sur un petit nombre de faits, et il est clair qu'il faudra y renoncer, si l'on parvient à trouver des modes de composition qui y fassent exception. Or, on connaît aujourd'hui un grand nombre de ces anomalies.

Ainsi le soufre forme avec l'oxygène et avec l'hydrogène 2 composés gazeux, l'acide sulfureux et le gaz sulfhydrique. 1 volume de

gaz sulfureux renferme 1 volume d'oxygène ; d'après les lois énoncées, il devrait renfermer $\frac{1}{2}$ volume de soufre gazeux. Or, d'après la densité trouvée pour la vapeur de soufre, il n'en renferme que $\frac{1}{6}$ volume. 1 volume de gaz sulfhydrique renferme 1 volume d'hydrogène ; il devrait donc contenir $\frac{1}{2}$ volume de soufre gazeux ; mais l'expérience montre qu'il n'en contient que $\frac{1}{6}$. Dans ces deux cas, la loi est donc en défaut, à moins que l'on ne démontre que, dans les circonstances où l'on a déterminé la densité de la vapeur de soufre, cette vapeur ne suit pas, même approximativement, les lois de dilatation et de compressibilité des gaz permanents, et que la densité qui correspond à l'état gazeux véritable n'est que le $\frac{1}{3}$ de celle que présente la vapeur de soufre dans les circonstances où on l'a examinée.

2 volumes de sous-chlorure de mercure ou calomel Hg^2Cl renferment 2 volumes de vapeur de mercure et 1 volume de chlore ; c'est le mode de condensation exprimé par la deuxième loi. Mais 1 volume de protochlorure de mercure ou sublimé corrosif HgCl renferme 1 volume de vapeur de mercure et 1 volume de chlore, ce qui est en opposition avec la seconde loi.

On a rencontré des modes de condensation encore plus complexes : ainsi, 1 volume de gaz hydrogène phosphoré ou arsénié renferme 1 $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et $\frac{1}{4}$ volume de vapeur de phosphore ou d'arsenic ; 7 volumes des gaz composants se sont donc condensés en 4. Les protochlorures de phosphore et d'arsenic présentent le même mode de condensation.

§ 1238. Ainsi, des diverses lois que les chimistes ont cru reconnaître sur la constitution des composés binaires gazeux, une seule, celle que nous avons énoncée (§ 1231), a résisté aux épreuves de l'expérience. Du reste, cette loi ne s'applique pas seulement aux combinaisons des gaz simples entre eux, mais elle s'applique également à celles que forment les gaz composés, soit avec des gaz simples, soit avec d'autres gaz composés ; de sorte que son énoncé général est : *Lorsque deux gaz se combinent, leurs volumes ont entre eux des rapports numériques simples ; et le volume du composé qui en résulte, considéré à l'état de gaz, présente aussi un rapport simple avec la somme des volumes des gaz qui sont entrés dans la combinaison.* Les combinaisons du gaz ammoniac avec les gaz acides, celle de l'hydrogène phosphoré avec le gaz acide iodhydrique, celle du chlore avec les gaz sulfureux et oxyde de carbone... sont des preuves que l'on peut citer de l'exactitude de cette loi pour les combinaisons des gaz composés.

Loi des chaleurs spécifiques des corps.

§ 1239. Des poids égaux des différents corps prennent des quantités de chaleur très-inégales pour élever leur température d'un même nombre de degrés. On s'en assure en comparant les élévations de température que produisent, sur une même masse d'eau des poids égaux de ces corps, lorsqu'ils se refroidissent d'un même nombre de degrés. On appelle ***capacités calorifiques*** ou ***chaleurs spécifiques*** des corps, les quantités relatives de chaleur que 1 kilogr. de ces corps prend pour élever sa température de 0° à 100°; et, pour les exprimer numériquement, on adopte pour unité la quantité de chaleur que 1 kilogr. d'eau prend dans les mêmes circonstances.

Si l'on compare les chaleurs spécifiques des corps simples *solides* à leurs équivalents chimiques, déterminés par les considérations que nous avons précédemment exposées, on remarque qu'en général *ces chaleurs spécifiques sont en raison inverse de leurs équivalents chimiques.* On ne rencontre qu'un petit nombre d'exceptions ; encore *celles-ci rentrent-elles dans la loi générale si l'on divise par 2 les équivalents que nous avons adoptés.* Des lois semblables s'observent sur les corps simples *gazeux*, comparés entre eux.

§ 1240. Supposons que cette loi des chaleurs spécifiques soit rigoureusement exacte, et admettons les équivalents qu'on en déduit à la place de ceux auxquels nous avons été conduits par les seules considérations chimiques, nous ne trouverons de différences que pour les équivalents de l'hydrogène, de l'azote, du chlore, du brôme, de l'iode, du phosphore, de l'arsenic, du potassium, du sodium et de l'argent. Les équivalents de ces corps, tels qu'ils sont donnés par les chaleurs spécifiques, sont la moitié de ceux que nous avons admis d'après les considérations chimiques.

Si nous adoptons ces équivalents, nous serons obligés de changer les formules des combinaisons de ces corps ; ainsi, les composés que nous formulions KO, NaO, AgO, KCl, NaCl, AgCl... prendront les formules K^2O, Na^2O, Ag^2O, K^2Cl^2, Na^2Cl^2, Ag^2Cl^2... Nous allons chercher à montrer que ce sont, en effet, ces dernières formules qu'il faut adopter, si l'on veut satisfaire, *non-seulement aux lois de combinaisons que nous avons développées* (§ 1209 et suivants), *mais encore à la loi de l'isomorphisme* (§ 1212).

Nous connaissons deux métaux, le cuivre et le mercure, qui forment chacun 2 oxydes basiques, dont les formules

$$Cu^2O, \quad CuO \qquad Hg^2O, \quad HgO,$$

sont vérifiées pa la constitution des sels neutres qu'ils forment avec les acides puissants. Comparons les sels que forment ces oxydes, ou les composé binaires qui leur correspondent, aux sels analogues ou aux composés binaires correspondants, formés par le potassium, le sodium et l'argent.

On trouve dans la nature, à l'état cristallisé, le sulfure de cuivre Cu^2S et le sulfure d'argent; *ces deux minéraux présentent exactement la même forme cristalline*. On y rencontre, en outre, des minéraux *présentant la même forme cristalline, et renfermant à la fois le sulfure de cuivre* Cu^2S *et le sulfure d'argent en quantités relatives variables à l'infini; de sorte que l'on est conduit à admettre que ces corps peuvent se remplacer en proportions quelconques sans changer la forme cristalline du composé.* Le sulfure d'argent et le sulfure de cuivre Cu^2S présentent donc tous les caractères de l'isomorphisme. On est en droit d'en conclure que le sulfure d'argent doit avoir le même mode de constitution que le sulfure de cuivre Cu^2S, et que la formule du sulfure d'argent doit s'écrire Ag^2S. Mais si la formule du sulfure d'argent est Ag^2S, celle de l'oxyde d'argent doit être Ag^2O.

Maintenant, l'observation démontre que le sulfate d'argent est isomorphe avec le sulfate de soude anhydre. Pour satisfaire à la loi de l'isomorphisme, il faudra donc écrire la formule du sulfate de soude $Na^2O.SO^3$, si l'on écrit celle du sulfate d'argent $Ag^2O.SO^3$. Mais les composés du potassium sont isomorphes avec ceux du sodium; on ne peut donc pas écrire leurs formules de deux manières différentes; la formule de la potasse doit donc être écrite K^2O.

§ 1241. D'après la loi des chaleurs spécifiques, l'équivalent de l'hydrogène doit être 6,25 au lieu de 12,50 que nous avons adopté d'après les seules considérations chimiques; l'équivalent de l'azote doit être 87,5 au lieu de 175,0; l'équivalent du chlore 221,6 au lieu de 443,2; celui du brôme 489,15 au lieu de 978,3; enfin celui de l'iode doit être 789,1 au lieu de 1578,2. Les équivalents de ces corps à l'état gazeux, au lieu d'être représentés par 2 volumes, le seront par 1 volume. Les formules de l'eau et du bioxyde d'hydrogène s'écriront H^2O et H^2O^2, au lieu de HO et HO^2; celles des acides chlorhydrique, brômhydrique, iodhydrique et sulfhydrique, etc., etc. s'écriront H^2Cl^2, H^2Br^2, H^2Io^2, H^2S, etc., au lieu de HCl, HBr, HIo, HS, etc., etc.

§ 1242. Il est d'ailleurs facile de se convaincre que *ces nouveaux nombres proportionnels, déduits de la loi des chaleurs spécifiques et de celle de l'isomorphisme, satisfont à toutes les lois des combinaisons qui nous ont conduits à la considération des équivalents chimiques,*

et que rien ne s'oppose à ce que nous les adoptions à la place de ceux que nous avons d'abord choisis. On reconnaîtra, en effet, avec un peu d'attention, que les considérations développées (§ 1209 et suivants) établissent, seulement, *une série de conditions auxquelles les équivalents chimiques doivent satisfaire*, et qu'il existe, le plus souvent, plusieurs nombres, *toujours multiples très-simples les uns des autres*, qui satisfont également bien à ces conditions. La loi des chaleurs spécifiques et celle de l'isomorphisme *déterminent le choix* entre ces nombres également possibles. Seulement les nombres, ainsi fixés, ne peuvent être appelés *équivalents* dans le sens précis que les chimistes ont attaché à ce mot; nous les appellerons *nombres proportionnels thermiques.*

THÉORIE ATOMIQUE.

§ 1243. Les équivalents chimiques expriment les rapports numériques des quantités pondérales suivant lesquelles les corps se combinent. La théorie des équivalents sera toujours exacte, quelle que soit l'idée que l'on adopte sur la constitution moléculaire des corps, parce qu'elle *est l'expression immédiate des faits constatés par l'expérience.* Mais les chimistes ont voulu aller plus loin; ils ont cherché à remonter à la cause première de ces relations numériques, et à les exprimer sous une forme matérielle. C'est ce qui a donné naissance à la *théorie atomique.*

Dans cette théorie, on admet que les molécules, ou *atomes*, des corps simples se combinent suivant des rapports très-simples : ainsi 1 atome d'un corps simple A se combine à 1, 2, 3, 4, 5, 7... atomes d'un corps simple B; ou 2 atomes de A se combinent à 3, à 5, à 7 atomes de B. On explique ainsi la loi des proportions multiples. Dans les composés que l'on regarde comme formés de 1 atome de A et de 1 atome de B, il est clair que les rapports pondéraux des deux corps simples sont ceux des poids de leurs atomes; en d'autres termes, ce sont les rapports de leurs *poids atomiques.*

Les chimistes ont admis une autre hypothèse, mais celle-ci est en opposition avec les faits aujourd'hui connus; c'est que *les gaz simples renferment, sous volume égal, et dans les mêmes circonstances de température et de pression, le même nombre d'atomes.* Ainsi, si 1 volume d'oxygène se combine avec 2 volumes d'hydrogène, cela tient à ce que 1 atome d'oxygène se combine à 2 atomes d'hydrogène pour former de l'eau, qui, dans la théorie atomique, doit nécessairement prendre la notation H^2O. 2 volumes d'azote se combinant avec 1, 2, 3, 4, 5 volumes d'oxygène, on dit que 2 atomes d'azote se combinent à 1, 2, 3, 4, 5 atomes d'oxygène pour donner des com-

posés qui se formuleront Az^2O, Az^2O^2, Az^2O^3, Az^2O^4 et Az^2O^5. 1 volume de chlore se combine avec 1 volume d'hydrogène pour former l'acide chlorhydrique; mais, pour satisfaire aux relations numériques des équivalents, on dira que 2 volumes de chlore se combinent avec 2 atomes d'hydrogène pour former 1 atome d'acide chlorhydrique H^2Cl^2. On dira, de même, que 2 volumes d'azote se combinent avec 6 volumes d'hydrogène, ou que 2 atomes d'azote se combinent avec 6 atomes d'hydrogène pour former 1 atome d'ammoniaque Az^2H^6.

Pour les combinaisons du soufre avec l'hydrogène et avec l'oxygène, si l'on voulait rester fidèle à l'hypothèse que tous les gaz simples renferment sous un égal volume, le même nombre d'atomes, on serait obligé de dire que 1 volume de vapeur de soufre se combine avec 6 volumes d'hydrogène et avec 6 volumes d'oxygène, pour former les acides sulfhydrique et sulfureux; ou, que 1 atome de soufre se combine avec 6 atomes d'hydrogène et avec 6 atomes d'oxygène, pour former des composés, qui se formuleront alors H^6S et SO^6; mais les chimistes qui adoptent la théorie atomique n'ont pu se décider à admettre ces dernières formules qui ne satisfont pas aux lois de l'isomorphisme; et, renonçant, pour ce cas, à une de leurs hypothèses fondamentales, ils les écrivent H^2S et SO^2.

§ 1244. En résumé, la théorie atomique repose sur des hypothèses gratuites; elle ne renferme d'exact que ce qu'elle emprunte à la théorie des équivalents, sans présenter d'avantage sur cette dernière. Pour la faire accorder, à la fois, avec les équivalents chimiques et avec les lois de l'isomorphisme, il faudrait renoncer aux principes sur lesquels on l'a basée d'abord, et admettre pour les poids atomiques les nombres proportionnels thermiques que nous avons définis (§ 1242). Nous avons adopté, dans cet ouvrage, la notation des équivalents chimiques parce qu'elle est aujourd'hui le plus généralement adoptée, et qu'elle est l'expression directe des faits. Mais, en adoptant celle des nombres proportionnels thermiques, on aurait l'avantage, non-seulement de satisfaire aux relations numériques établies par l'analyse, sans introduire aucune hypothèse, mais encore de représenter par des formules semblables les composés auxquels les lois de l'isomorphisme assignent des constitutions semblables

FIN DU TOME TROISIÈME.

TABLE DES FORCES ÉLASTIQUES DE LA VAPEUR D'EAU

DE 0 A +30 DEGRÉS.

Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.
o	mm	o	mm	o	mm	o	mm	o	mm	o	mm
0,0	4.600	+5.0	6,534	+10,0	9,165	+15,0	12.699	+20,0	17.391	+25,0	23,550
+0,1	4,633	5,1	6.580	10,1	9.227	15,1	12,781	20.1	17,500	25,1	23,692
0,2	4,667	5,2	6,625	10,2	9,288	15,2	12,864	20,2	17.608	25,2	23,834
0.3	4,700	5,3	6.671	10,3	9,350	15,3	12.947	20,3	17,717	25,3	23,976
0,4	4.733	5,4	6,717	10.4	9,412	15,4	13.029	20.4	17,826	25,4	24.119
0,5	4,767	5,5	6,763	10,5	9,474	15,5	13.112	20.5	17,935	25,5	24,261
0,6	4.801	5.6	6,810	10,6	9,537	15,6	13.197	20,6	18,047	25,6	24,406
0,7	4,836	5,7	6,857	10,7	9.601	15,7	13.281	20.7	18,159	25,7	24,552
0,8	4,871	5.8	6,904	10.8	9,665	15.8	13,366	20.8	18.271	25,8	24,697
0,9	4,905	5,9	6,951	10,9	9,728	15,9	13,451	20,9	18,383	25,9	24,842
1,0	4.940	6,0	6,998	11,0	9,792	16.0	13.536	21,0	18,495	26,0	24,988
1,1	4,975	6,1	7.047	11,1	9,857	16,1	13.623	21,1	18,610	26.1	25,138
1,2	5.011	6.2	7,095	11,2	9.923	16,2	13.710	21.2	18,724	26,2	25.288
1,3	5,047	6,3	7.144	11,3	9.989	16,3	13.797	21,3	18.839	26.3	25.438
1,4	5.082	6,4	7.193	11,4	10,054	16.4	13.885	21,4	18,954	26,4	25,588
1,5	5 118	6.5	7,242	11,5	10,120	16.5	13,972	21,5	19,069	26 5	25,738
1,6	5,155	6,6	7.292	11.6	10.187	16.6	14,062	21,6	19,187	26,6	25,891
1,7	5,191	6.7	7.342	11,7	10,255	16,7	14,151	21,7	19,305	26,7	26.045
1,8	5.228	6,8	7,392	11.8	10,322	16,8	14,241	21,8	19,423	26,8	26,198
1,9	5,265	6,9	7,442	11,9	10,389	16,9	14,331	21,9	19,541	26,9	26,361
2,0	5.302	7,0	7.492	12 0	10,457	17,0	14,421	22,0	19,659	27.0	26,505
2.1	5,340	7,1	7,544	12,1	10.526	17,1	14,513	22,1	19,780	27,1	26,663
2,2	5,378	7,2	7,595	12,2	10,596	17.2	14,605	22,2	19.901	27,2	26.820
2,3	5 416	7,3	7,647	12,3	10,665	17.3	14.697	22,3	20,022	27,3	26,978
2,4	5,454	7,4	7,699	12.4	10,734	17,4	14,790	22,4	20,143	27,4	27,136
2,5	5,491	7,5	7.751	12,5	10.804	17.5	14,882	22,5	20,265	27,5	27.294
2,6	5,530	7,6	7,804	12 6	10 875	17,6	14.977	22,6	20,389	27.6	27,455
2,7	5,569	7,7	7.857	12,7	10 947	17.7	15,072	22,7	20,514	27 7	27,617
2,8	5,608	7,8	7,910	12,8	11,019	17,8	15,167	22.8	20.639	27.8	27,778
2.9	5,647	7,9	7,964	12,9	11,090	17,9	15,262	22,9	20,763	27,9	27,939
3,0	5,687	8.0	8.017	13.0	11,162	18,0	15,357	23,0	20,888	28,0	28,101
3,1	5,727	8,1	8,072	13.1	11,235	18.1	15,454	23,1	21,016	28,1	28,267
3,2	5,767	8.2	8,126	13,2	11,309	18,2	15,552	23,2	21,144	28,2	28,433
3,3	5,807	8,3	8,181	13,3	11,383	18,3	15,650	23,3	21,272	28,3	28.599
3.4	5,848	8.4	8 236	13,4	11,456	18,4	15.747	23,4	21,400	28.4	28,765
3.5	5,889	8.5	8,291	13,5	11.530	18.5	15,845	23,5	21,528	28.5	28.931
3,6	5,930	8.6	8,347	13 6	11,605	18,6	15,945	23,6	21.659	28.6	29,101
3,7	5,972	8.7	8.404	13,7	11.681	18,7	16,015	23,7	21.790	28.7	29,271
3,8	6,014	8.8	8,461	13.8	11,757	18,8	16.145	23,8	21,921	28,8	29,441
3,9	6,055	8,9	8,517	13,9	11,832	18,9	16,246	23,9	22,053	28.9	29,612
4.0	6,097	9.0	8,574	14,0	11,908	19,0	16,346	24,0	22.184	29;0	29,782
4,1	6,140	9,1	8 632	14,1	11,986	19,1	16,449	24,1	22,319	29,1	29,956
4,2	6,183	9,2	8,690	14,2	12,064	19.2	16,552	24,2	22,453	29,2	30,131
4,3	6,226	9,3	8,748	14,3	12,142	19.3	16.655	24,3	22,588	29,3	30,305
4.4	6,270	9,4	8.807	14,4	12,220	19,4	16,758	24,4	22,723	29.4	30,479
4.5	6.313	9.5	8,865	14,5	12,298	19,5	16 861	24,5	22,858	29,5	30,654
4,6	6,357	9,6	8.925	14.6	12,378	19.6	16,967	24,6	22,996	29.6	30,833
4.7	6,401	9,7	8,985	14,7	12,458	19.7	17,073	24,7	23,135	29,7	31,011
4.8	6,445	9.8	9.045	14,8	12,538	19.8	17,179	24,8	23,273	29.8	31,190
4,9	6,490	9,9	9,105	14,9	12,619	19,9	17,285	24,9	23,411	29,9	31,369
										30,0	31,548

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME TROISIÈME.

